HAL
open science

Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents

Aurelien Cuche

To cite this version:

Aurelien Cuche. Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00456562

HAL Id: tel-00456562

https://theses.hal.science/tel-00456562v1

Submitted on 15 Feb 2010

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

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

Université Joseph Fourier – Grenoble 1

THÈSE

pour obtenir le titre de

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

présentée et soutenue publiquement par

Aurélien CUCHE

le 14 décembre 2009

Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents

Composition du jury

Rapporteurs :	Gérald Dujardin Samuel Grésillon
Examinateurs :	Gérard Colas des Francs Christophe Dujardin Kuntheak Kheng
Co-directeurs de thèse :	Serge Huant Bruno Masenelli

Institut Néel – CNRS / UJF

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans un premier temps au sein de l'équipe Nano Optique et Systèmes Electroactifs (NOSE) du laboratoire de Spectrométrie Physique. Puis pour la majeure partie, au sein du groupe champ proche du département nanoscience de l'institut Néel ainsi qu'au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) à Lyon. Pour m'avoir permis de réaliser mon travail de thèse au sein des laboratoires dont ils avaient la responsabilité, je tiens à remercier MM. Benoît Boulanger, Thierry Dombre (laboratoire de Spectrométrie Physique) et Alain Fontaine (institut Néel), ainsi que Jean-Louis Barrat (LPMCN).

Je remercie sincèrement Kuntheak Kheng pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie aussi Gérald Dujardin et Samuel Grésillon pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers Gérard Colas des Francs et Christophe Dujardin pour leur présence dans mon jury de thèse que ce soit pour leur jugement ou la pertinence de leurs remarques.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse, Serge Huant et Bruno Masenelli pour m'avoir donné l'opportunité de mener un exaltant travail de recherche entre Grenoble et Lyon. Serge m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions à l'institut Néel, notamment en veillant à ce que le dispositif expérimental soit toujours optimisé et en état de marche. Qui plus est, ils m'ont permis d'acquérir de nombreuses connaissances par l'intermédiaire de discussions enrichissantes. Je tiens aussi à remercier Bruno pour sa disponibilité, malgré son emploi du temps chargé, lors de mes séjours à Lyon.

Le fait de travailler en co-tutelle entre deux laboratoires m'a donné la possibilité de rencontrer et de collaborer avec de nombreuses personnes. Tout d'abord je ne peux pas oublier le doctorant qui m'a précédé, Yannick Sonnefraud, et qui a pris le temps de me former sur le microscope mais aussi de me conseiller avec toujours beaucoup de patience : merci pour tout. Une autre personne que je tiens tout particulièrement à remercier pour son impact sur ma thèse est Jean-François Motte (dit Interceptor). Ton trop plein d'énergie a été d'un grand secours dans les périodes un peu moins faciles (mais dans les autres aussi). Je souhaiterais aussi exprimer ma gratitude envers Aurélien Drezet qui est venu sur la fin de ma thèse renforcer notre petit groupe de champ proche optique. Les discussions, notamment sur la physique des plasmons, ont été une grande source d'inspiration pour moi.

Je souhaite aussi exprimer tous mes remerciements à l'ensemble de l'équipe Agrégats du LPMCN à Lyon, de Patrice Mélinon, qui m'a intégré rapidement et avec qui j'ai eu de longues discussions sur les propriétés optiques et structurelles de nanoparticules. J'en profite pour dire merci à Olivier Boisron pour son aide notamment sur les données XPS,

et à Mr Guiraud pour ses compétences et sa réactivité dans l'élaboration de supports spéciaux pour fibres.

Je tiens aussi à remercier bien évidemment les membres des équipes NOSE puis champs proche pour leur soutien aussi bien morale que technique. Je ne les citerai pas tous mais je leur suis très reconnaissant de la bonne ambiance qui a animé ces deux groupes.

Les différentes collaborations autour de mon travail de thèse m'ont amené à échanger avec différentes personnes sur des thématiques connexes à mon sujet. Et dans ce contexte je tiens à remercier Christophe Dujardin, David Amans et Gilles Ledoux, du LPCML, pour leur aide sur la synthèse et l'étude des particules d'oxydes de terres rares.

Je voudrais aussi remercier sincèrement Orestis Faklaris, François Treussard et Jean-François Roch pour nous avoir permis d'utiliser les nanoparticules de diamant au combien précieuses durant ma thèse (sans aucun jeu de mots), mais aussi pour avoir toujours été disponibles pour mes nombreuses questions tout au long de notre collaboration.

Concernant des travaux de chimie réalisés au cours de cette thèse mais non détaillés dans ce manuscrit, je souhaite exprimer ma gratitude à Fabien Dubois et Alain Ibanez. Fabien n'a pas hésité à se lancer dans de longues expériences. Comme le suggérait Alain, les physiciens et les chimistes n'ont pas les mêmes constantes de temps. Merci pour tout.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Peter Reiss, Frédéric Chandezon et Joël Bleuse avec qui j'ai collaboré pour la caractérisation de nanoparticules semiconductrices d'InP/ZnS.

Je tiens à remercier Thierry Fournier et l'ensemble de l'équipe de Nanofab qui m'a permis de préparer de nombreuses solutions de particules et qui m'a aussi fortement aidée pour la réalisation d'échantillons tests par lithographie électronique. Bien sûr, je ne peux pas oublier l'ensemble des pôles et services, administratifs ou techniques, de l'institut Néel et du LPMCN, grâce auxquels j'ai pu travailler dans des conditions idéales. Que ce soit dans la préparation des missions jusqu'à la réalisation de certaines pièces, je vous dis à tous un grand merci !

Et bien entendu, je souhaite remercier tous mes compagnons de route, à savoir les nombreux thésards et post-doctorants que j'ai croisés durant ces trois années : tout d'abord mes deux colocataires doctorants : Yannick Baines et Julien Ducotte, puis Gregory Sallen, Matthieu Munch, Thomas Clément (on se revoit sur le cours de tennis), Alexis Mosset, Wilfrid Schwartz, Alessandro Siria, Oriane Mollet, Sébastien Labarte, Justine Etienne et Dimitri Tainoff.

Enfin, ce sont peut être les personnes avec qui j'ai le moins parlé de physique durant ces trois dernières années, mais ce sont sans aucun doute celles qui par leur soutien ont joué le plus grand rôle. Je remercie en premier lieu ma famille qui a toujours cru en moi depuis le début et qui m'a toujours soutenue même dans les moments un peu plus difficiles. Je tiens aussi à remercier Romina pour avoir tout simplement été là et qui a su m'aider dans les moments difficiles. Et puis, merci à tous les autres, vous vous reconnaitrez peut être par votre prénom mais de toute façon la liste ne sera jamais complète... Merci à tous : Bastien, Nico, Romain, José, Lucas, Benoît, Jean-Philipe, Xavier, Marina, Estelle, Claire, Rémi, Mat, ...

Table des matières

Remerciements **3**

Table des matières **5**

Introduction **7**

1 Problématique : champ proche optique et sonde active. **11**
1.1 Optique propagative et résolution 12
1.1.1 La limite de diffraction en optique propagative 12
1.1.2 Le principe d'incertitude d'Heisenberg et la limite en résolution 14
1.1.3 Le champ proche optique 16
1.1.4 Principe de fonctionnement de la microscopie NSOM . 20
1.2 Sondes actives 28
1.2.1 Concept 28
1.2.2 Etat de l'art 29
1.2.3 Réalisations antérieures de mon équipe d'accueil 32
1.3 A propos de la recherche de particules alternatives 33
1.3.1 Sesquioxydes de terres rares : Gd_2O_3 :Tb^{3+} 33
1.3.2 Nanoparticules semi-conductrices : InP/ZnS 39

2 Dispositif expérimental. **49**
2.1 Les pointes optiques 50
2.1.1 La fibre optique 50
2.1.2 Attaque chimique des fibres optiques 52
2.1.3 Dépôt sur pointe par évaporation 56
2.2 Le montage optique et le microscope confocal 60
2.2.1 Partie optique du dispositif expérimental 61
2.2.2 Le microscope confocal 64
2.2.3 Efficacité de collection du microscope 67
2.3 Les différents modes NSOM 69

2.3.1 Le diapason et l'électronique 69
2.3.2 NSOM en transmission 75
2.3.3 Excitation-collection par la pointe 76
2.3.4 Excitation champ large, collection par la pointe 78
2.4 Le montage de corrélation de photons 81

3 Nanoparticules de YAG dopées au Cérium, YAG :Ce^{3+} (1%). 89
3.1 Processus d'émission 90
3.2 Méthode de synthèse : LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*) 90
3.3 Caractérisation des agrégats 94
3.3.1 Caractérisation structurale 94
3.3.2 Caractérisation optique 96
3.4 Elaboration d'une sonde active 102
3.4.1 Dépôt en bout de pointe 102
3.4.2 Imagerie intermédiaire 105
3.4.3 Vers la sonde active nanométrique 107
3.5 Perspectives 111

4 Nanoparticules de diamant contenant des centres colorés (NV).113
4.1 Processus d'émission 114
4.2 Synthèse des nanodiamants contenant des centres NV 116
4.3 Caractérisation des nanodiamants 118
4.3.1 Etudes préliminaires 118
4.3.2 Le centre NV unique 120
4.4 Réalisation d'une sonde active 124
4.4.1 Approche sans polymère 124
4.4.2 Méthodes à base de polymères 126
4.4.3 La sonde active basée sur un émetteur de photons uniques131
4.4.4 La microscopie à photons uniques 136
4.4.5 Discussion sur la résolution 139
4.5 Perspectives 142

Conclusion et perspectives 145

Bibliographie 149

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'évolution des techniques de fabrication dans des domaines aussi variés que le stockage d'information, l'élaboration de microprocesseurs ou encore les biopuces, ont franchi une étape en passant du régime micrométrique au régime nanométrique. Le franchissement de cette barrière symbolique a fait rentrer de plain-pied les technologies concernées dans un domaine où les lois de la mécanique quantique deviennent prépondérantes. En effet, les lois de la physique classique qui régissent le comportement des systèmes ayant des dimensions macroscopiques ne sont plus valables lorsque l'on commence à considérer des objets dont les dimensions sont nanométriques. De plus, l'avènement des nanotechnologies a nécessité le développement d'instruments de mesures locales permettant de caractériser, et plus récemment de manipuler, ces nano-objets.

Historiquement le premier d'entre eux a été mis au point au début des années 80. Il s'agit du microscope à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscope*) inventé par Binnig *et al.* Ce nouveau type de microscope permet de cartographier la topographie d'échantillons conducteurs avec une résolution suffisante pour distinguer les atomes et ceci dans l'espace réel. Plus précisément ce sont les fonctions d'ondes électroniques qui sont sondées grâce au courant tunnel qui s'instaure entre l'échantillon et la pointe métallique. Les années 80 furent une période faste pour les microscopies à sonde locale car quelques années après la mise au point du STM, la même équipe franchit une nouvelle étape en inventant le microscope à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscope*). Ce microscope offre la possibilité d'imager des échantillons non-conducteurs en sondant les forces d'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon. Récemment, il a aussi été possible d'atteindre la résolution atomique avec certaines configurations de ce microscope.

Dans ces deux cas le principe est le même, il s'agit de sonder la surface d'un échantillon avec une pointe. Cette dernière, qui conditionne la résolution, interagit par exemple avec un champ de force dans le cas de l'AFM, des orbitales électroniques dans le cas du STM, ou des ondes évanescentes dans

le cas qui nous intéresse plus spécifiquement ici, celui de la microscopie optique en champ proche (NSOM : *Near-Field Scanning Optical Microscopy*). Ces différents instruments constituent la famille des microscopies en champ proche où ce sont les propriétés à très courtes distances de la surface qui sont sondées. Nous pouvant ajouter à cette famille des variantes des instruments précédemment cités qui permettent des mesures de chaleur, électromagnétiques (Casimir, EFM (*Electric Force Microscopy*), KFM (*Kelvin Force Microscopy*)) et bien d'autres encore.

C'est une proposition assez ancienne de Synge en 1928, qui a marqué la naissance de la microscopie optique en champ proche. La proposition de Synge reposait sur l'utilisation d'une source de lumière de très petites dimensions, approchée à faible distance de l'échantillon à imager dans le but de faire interagir les ondes évanescentes de cette source avec la surface. Comme nous l'aborderons dans le chapitre 1, la propagation de la lumière agit comme un filtre passe-bas avec les vecteurs d'onde de la source. Si l'on veut s'affranchir de cette perte d'information liée à la propagation, il faut travailler en champ proche avec les ondes évanescentes de la source. Bien évidemment, toutes les technologies n'étaient pas disponible au début du XXme siècle et il fallut attendre 1984 et cette fameuse décennie pour observer l'essor des techniques de champ proche et ainsi voir apparaître le premier microscope NSOM. Depuis, cette microscopie a connu un fort développement et plusieurs variantes qui seront présentées dans ce manuscrit sont apparues, rendant possible l'étude d'un grand nombre d'échantillons.

Toutefois, dans le cadre de la microscopie NSOM dite à ouverture, les techniques de fabrication des pointes et les matériaux utilisés ne permettent pas d'obtenir des résolutions spatiales meilleures que 50 nm. On se rend compte que cette limite devient critique par rapport à la taille toujours plus réduite des systèmes étudiés. Ce travail de thèse a eu notamment pour but de proposer une solution viable à ce problème en utilisant une sonde active. Un tel système repose sur l'utilisation d'un nano-objet fluorescent fixé en bout de pointe et qui joue le rôle de source de lumière en lieu et place de l'ouverture sub-longueur d'onde à l'apex de la pointe optique. En théorie, la résolution d'une sonde active est fixée uniquement par la taille de l'objet fluorescent et par la distance entre celui-ci et la surface de l'échantillon. Dans la continuité des travaux déjà effectués au sein du laboratoire, des nanoparticules fluorescentes présentant les qualités requises ont donc été identifiées puis utilisées pour développer une sonde active.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse vont être présentés dans ce

manuscrit qui s'articule autour de quatre chapitres.

- Le premier chapitre présente le cadre théorique de l'optique en champ proche. Les raisons pour lesquelles nous sommes confrontés à une limite classique de résolution sont abordées et permettent d'introduire la microscopie optique en champ proche qui permet de franchir cette limite. La seconde partie du chapitre introduit le concept de sonde active à base de nanoparticules fluorescentes, l'état de l'art dans ce domaine et les contributions antérieures de notre équipe. Enfin, les résultats obtenus sur deux nano-objets fluorescents étudiés durant cette thèse seront présentés en fin de chapitre.

- Le deuxième chapitre est dédié au dispositif expérimental. Elément clé de la microscopie NSOM, les pointes et leur fabrication y sont détaillées. Le fonctionnement du microscope confocal/NSOM est explicité et le développement et l'amélioration des différents modes d'imagerie NSOM sont présentés. Enfin, la fin du chapitre présentera le cadre théorique de la corrélation de photons et le montage que nous avons mis au point pour réaliser ces mesures.

- Le troisième chapitre concerne l'utilisation d'agrégats nanométriques de YAG dopés aux ions cérium comme source de lumière pour une sonde active. Une brève explication du processus d'émission est donnée, avant d'aborder la méthode de synthèse de ces clusters. Les caractérisations optiques et structurales de particules synthétisées sont exposées et nous abordons ensuite les expériences d'imagerie où est utilisée une pointe dont l'ouverture optique est recouverte de ces agrégats. La fin du chapitre présente des travaux actuellement en cours visant à réduire par l'intermédiaire d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) le volume d'agrégats en bout de pointe.

- Le quatrième chapitre présente la mise au point d'une sonde active basée sur un nanodiamant. Le processus d'émission des centres colorés de type NV dans le diamant est tout d'abord introduit. Les caractérisations optiques de nanodiamants et notamment au niveau du centre NV unique sont exposées puis les différentes méthodes pour accrocher un diamant en bout de pointe sont discutées. La dernière partie du chapitre présente la réalisation d'une sonde active à photons uniques et les images en champ proche acquises avec. Ces dernières mesures nous ont permis d'initier une discussion sur la résolution spatiale offerte par une sonde active et de proposer quelques expériences génériques que permet notre "sonde à photons uniques" dans un domaine émergent : la plasmonique quantique.

Chapitre 1

Problématique : champ proche optique et sonde active.

Sommaire

1.1 Optique propagative et résolution 12

1.1.1 La limite de diffraction en optique propagative . . 12

1.1.2 Le principe d'incertitude d'Heisenberg et la limite en résolution 14

1.1.3 Le champ proche optique 16

1.1.4 Principe de fonctionnement de la microscopie NSOM 20

1.2 Sondes actives 28

1.2.1 Concept 28

1.2.2 Etat de l'art 29

1.2.3 Réalisations antérieures de mon équipe d'accueil . 32

1.3 A propos de la recherche de particules alternatives 33

1.3.1 Sesquioxydes de terres rares : Gd_2O_3 :Tb^{3+} 33

1.3.2 Nanoparticules semi-conductrices : InP/ZnS 39

La microscopie optique est une technique puissante permettant de sonder les propriétés aussi bien de surface que de volume d'un grand nombre d'échantillons. Des propriétés optiques de cristaux en passant par l'étude de tissus biologiques, le principe de base de la microscopie reste toujours le même : une source de lumière qui éclaire un échantillon, et un détecteur qui collecte la réponse à cette excitation. Dans ce contexte, l'évolution des techniques a permis d'augmenter la résolution spatiale jusqu'à ce que la limite physique fixée par la nature ondulatoire de la lumière soit atteinte. Cette limite impose, pour un système optique donné, une distance minimale en dessous de laquelle les détails ne sont plus résolus. Typiquement cette résolution est fixée

à plus ou moins la demi-longueur d'onde de la lumière incidente avec laquelle l'échantillon est étudié. Avec le développement des nanotechologies, il était nécessaire de dépasser cette limitation, et une réponse a été apportée par la microscopie optique en champ proche (NSOM), qui permis d'obtenir un net gain en résolution en utilisant les ondes évanescentes localisées à la surface des matériaux.

Dans le présent chapitre, nous aborderons dans un premier temps de manière simple la limite de résolution liée à l'optique propagative. Puis nous présenterons le formalisme permettant de décrire le champ proche optique et son utilisation dans un microscope NSOM. La seconde partie présentera le concept de sonde active, ce nouveau type de sonde ayant pour objectif d'obtenir un nouveau gain en résolution, mais aussi d'envisager d'autres types d'expériences de couplage entre particules et structures exotiques (couplage avec des plasmons de surface par exemple). Deux types de particules fluorescentes étudiées dans ce contexte seront ensuite présentées et permettront de souligner les difficultés auxquelles on est confronté au cours du développement de sondes optiques actives.

1.1 Optique propagative et résolution

1.1.1 La limite de diffraction en optique propagative

Depuis l'invention du microscope optique au 16-17ème siècle par H. Jansen, cette technique n'a cessé d'être améliorée. Ces améliorations ont porté dans un premier temps sur la qualité et la forme des matériaux utilisés pour les éléments optiques, puis sur le traitement des images de manière informatique. Cependant, avec les techniques classiques utilisées, les expérimentateurs sont confrontés à une limite physique en résolution provenant de la diffraction des ondes propagatives (il est toutefois important de préciser que de récentes méthodes jouant sur le couplage de plusieurs faisceaux incidents [1] ou sur l'utilisation de molécules fluorescentes [2, 3] permettent de s'affranchir de cette limite de résolution). En effet, l'origine de ce phénomène de limitation en résolution vient du fait que lorsqu'on image un objet ponctuel avec un système optique, la réponse de ce système n'est pas un point dans le plan image mais une tâche circulaire portant le nom de tâche d'Airy. Un système optique classique est normalement constitué par des éléments ayant une taille finie, ce sont ces mêmes constituants qui diffractent les ondes lumineuses incidentes. Ici, il peut être intéressant de noter que cette tâche d'Airy, dans le plan image, est une fonction de Bessel d'ordre 1.

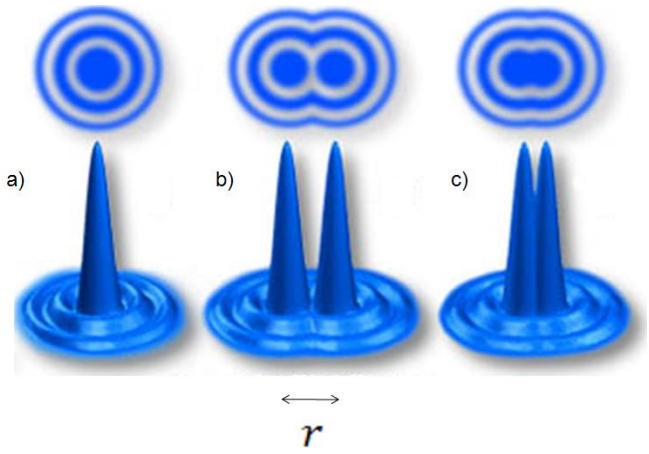

FIG. 1.1 – La tache d'Airy. Représentation dans le plan image de l'intensité de deux objets très proches **a)** image d'un objet ponctuel. **b)** et **c)** image de deux objets ponctuels à la limite d'être résolus, et image de ces mêmes objets séparés d'une distance donnée par le critère de Rayleigh.

A partir de là, il devient possible de définir pour un tel système une résolution, aussi appelée pouvoir séparateur, qui est basée sur la capacité d'un système optique (un microscope par exemple) à pouvoir résoudre deux objets très proches. Lord Rayleigh (1896) a exprimé cette limite pour un système donné en expliquant que la limite de résolution du système optique est donnée par la distance séparant deux sources ponctuelles, telle que le maximum d'intensité de la tache d'Airy de l'un corresponde au premier minimum de la tache d'Airy de l'autre. Ceci est représenté sur la figure 1.1

La figure 1.1 nous présente trois cas de figures couramment rencontrés : tout d'abord l'image d'un objet ponctuel qui est une tâche d'Airy (a), puis deux objets proches l'un de l'autre mais assez séparés pour que l'on puisse les résoudre (b), et enfin le cas où ils sont juste au critère de Rayleigh (c). La distance que l'on trouve, donnée par le premier zéro de la fonction de Bessel du premier ordre, s'écrit :

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

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, NA correspond à l'ouverture numérique de l'objectif du système optique. $NA = n \sin\theta$ représente le demi-angle maximal θ dans lequel la lumière provenant

de l'objet observé peut être collectée. Ici n est l'indice optique du milieu. Cette limitation est en général introduite par l'objectif. Il faut préciser qu'il est en fait possible d'améliorer la résolution en diminuant la longueur d'onde incidente (en utilisant des rayons UV ou des rayons X par exemple), soit en utilisant un objectif dit à immersion qui permet d'augmenter l'indice optique entre l'échantillon et la lentille de l'objectif. Mais d'une manière générale, pour un système optique donné, la résolution est au mieux de l'ordre de la demi-longueur d'onde.

Si nous prenons l'exemple classique d'une molécule fluorescente observée avec un faisceau d'excitation de l'ongueur d'onde λ=500 nm, dans l'air ($n = 1$), et avec un objectif de microscope d'ouverture numérique, la molécule sera perçue comme ayant une taille d'environ 300 nm. Il est donc possible de détecter des objets très petits comme une molécule unique, mais avec une résolution dégradée.

Cette contrainte est devenue de plus en plus pénalisante avec l'émergence des nanotechnologies où l'on ne peut pas toujours substituer à l'optique d'autres types de microscopies plus performantes en terme de résolution (la microscopie électronique ou les microscopies à sonde locale comme la microscopie à force atomique par exemple) à cause de la nature des échantillons. Dans le même ordre d'idée, la possiblité de changer la longueur d'onde n'est pas toujours possible, le système étudié fixant dans la plupart des cas l'energie à laquelle il faut travailler (il faut préciser aussi que l'utilisation d'UV ou de rayons X peut être destructeur pour certains échantillons). Enfin, pour des raisons purement technologiques, il est très complexe de fabriquer et de mettre en oeuvre des objectifs possédant de très grandes ouvertures numériques (NA).

1.1.2 Le principe d'incertitude d'Heisenberg et la limite en résolution

Au delà du phénomène de diffraction et de sa description par Rayleigh, la raison physique de cette barrière de résolution est due à la nature même de la lumière, à savoir la dualité onde-corpuscule du photon. De ce fait, la lumière est soumise au principe d'incertitude d'Heisenberg. Ceci permet de replacer ce phénomène dans le contexte beaucoup plus vaste de la mécanique quantique. Selon ce principe d'incertitude, on ne peut pas mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule :

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{p} \geq \frac{\hbar}{2} \tag{1.2}$$

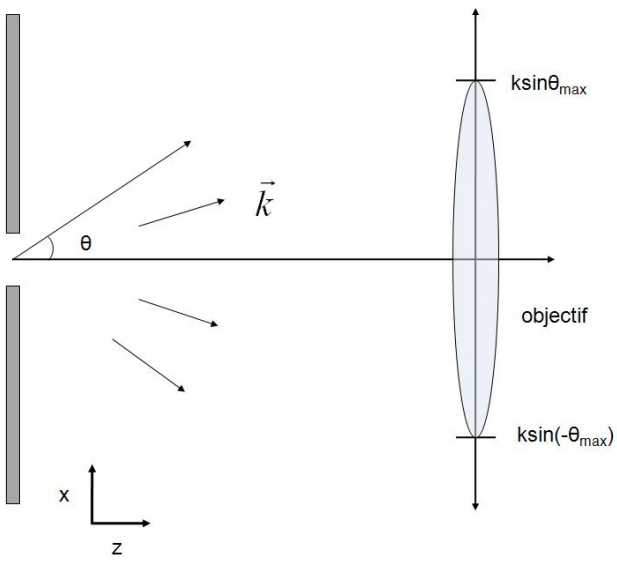

FIG. 1.2 – Schéma d'un objet émettant de la lumière dans plusieurs directions (ici une fente). Le fait d'introduire une mesure à travers un objectif contraint le système en fixant un angle limite sous lequel les photons sont détectés. Ceci introduit une incertitude Δk sur la mesure du vecteur d'onde.

En optique, la relation d'incertitude [4, 5] prend la forme suivante :

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{p} \geq h \tag{1.3}$$

où $\Delta\vec{r}$ est l'incertitude sur la position des photons et $\Delta\vec{p}$ est l'incertitude sur leur impulsion. Maintenant, si l'on prend en compte le vecteur d'onde $\vec{k}$ des photons dans l'équation précédente, on a :

$$\Delta\vec{r} \cdot \Delta\vec{k} \geq 2\pi \tag{1.4}$$

où cette fois-ci, $\Delta\vec{r}$ est l'incertitude sur la mesure de position des photons et $\Delta\vec{k}$ est l'incertitude de mesure sur leur vecteur d'onde. Sur la figure 1.2, nous considérons une ouverture circulaire éclairée en champ lointain qui diffracte la lumière. Dans cet exemple, la détection des ondes diffractées se fait à une grande distance de l'ouverture par rapport la taille de celle-ci.

Dans le cas de l'ouverture circulaire, les photons sont diffractés dans différentes directions, donnant une distribution angulaire de vecteurs d'ondes. Le système représenté sur la figure 1.2 étant à deux dimensions, concentrons nous plus particulièrement sur la projection de ces vecteurs d'ondes selon la direction x, car comme nous allons l'expliquer plus tard, c'est dans cette direction que le système est contraint. Nous avons donc dans ce cas :

$$\Delta x \cdot \Delta k_x \geq 2\pi \tag{1.5}$$

Pour un système optique réel, la lumière issue de l'ouverture est collectée par un objectif ayant une taille finie et donc une ouverture numérique intrinsèque. C'est donc en fixant un angle de collection limite $2\theta = [-\theta_{max}, +\theta_{max}]$, que l'on obtient les vecteurs d'onde limites qui sont détectés par l'objectif à grande distance, à savoir $[k_{1max}, k_{2max}]$. Comme dans cette configuration nous nous intéressons plus particulièrement à la direction x, nous avons la projection selon cet axe des deux valeurs limites pour les vecteurs d'onde : $[k_{x1max}, k_{x2max}]$.

A partir de là, il est possible de définir Δk_x comme l'amplitude maximale de la projection selon x des vecteurs d'onde qu'il est possible de détecter avec un objectif.

$$\Delta k_x = k_{x1max} - k_{x2max} = k \sin\theta - k \sin(-\theta) = 2k \sin\theta \tag{1.6}$$

Maintenant que nous avons défini Δk_x, nous pouvons insérer dans l'équation 1.5 le résultat de l'équation 1.6, tout en remplaçant k par $n \cdot 2\pi/\lambda$. Nous obtenons donc la relation :

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{2n \sin\theta} \tag{1.7}$$

Cette équation n'est rien d'autre, à un coefficient près, que le critère de Rayleigh. Il est intéressant de constater que le fait d'introduire une mesure et donc de contraindre le système, permet grâce au comportement ondulatoire de la lumière de retrouver la limite de résolution pour une onde propagative.

1.1.3 Le champ proche optique

Comme nous venons de le voir, l'optique propagative ne permet pas d'atteindre des résolutions suffisantes. Une meilleure compréhension de la façon dont se propage le champ électromagnétique permet de trouver des solutions à ce problème. Lorsqu'une image optique est acquise, c'est la lumière qui est le vecteur de l'information (notamment sur les détails de la structure). Il apparaît alors indispensable d'étudier la façon dont le champ électromagnétique se propage dans l'espace, et plus particulièrement son comportement dans les différentes régions de celui-ci par rapport à la source. C'est ce que nous allons présenter maintenant.

Pour étudier l'évolution du champ, il existe une technique mathématique puissante qui permet de décrire les champs électromagnétiques dans

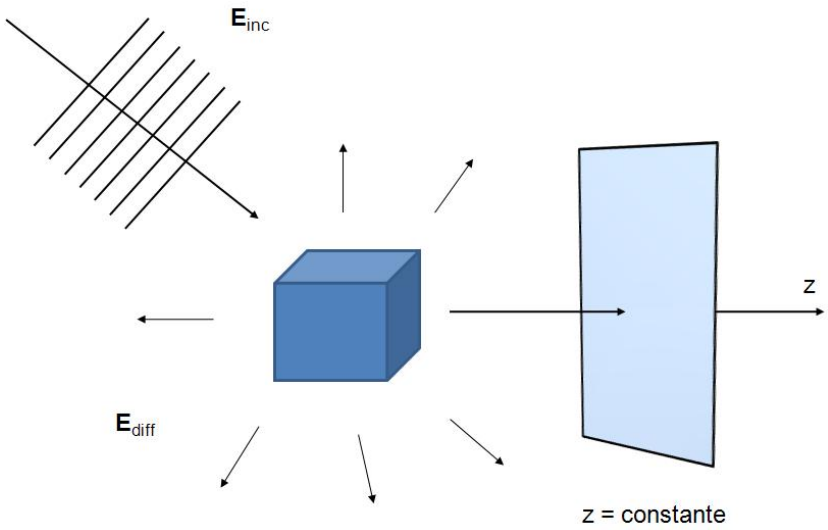

FIG. 1.3 – Schéma de l'illumination d'un objet de forme quelconque. Cet objet diffuse la lumière dans toutes les directions. Le champ collecté dans le plan $z = const$ est la somme du champ incident et du champ diffusé.

des milieux homogènes. Cette représentation a pour nom : "angular spectrum representation". A ce niveau, nous ne nous attarderons pas sur des cas plus compliqués impliquant des milieux de propagation non-homogènes. Dans cette représentation, la lumière est décrite comme une superposition d'ondes planes et d'ondes évanescentes qui sont elles des solutions intrinsèques des équations de Maxwell. Il peut être noté ici que dans le cas de l'approximation paralaxe, cette représentation mathématique est identique à l'optique de Fourier, permettant notamment de décrire le comportement de faisceaux gaussiens comme peuvent l'être ceux produits par un laser.

Cette représention de la lumière se base sur un développement en séries d'un champ (par exemple le champ électrique) sur la base d'ondes planes et d'ondes évanescentes possédant des directions de propagation et des amplitudes différentes. Si l'on se réfère à la figure 1.3, nous avons un objet de forme quelconque éclairé par une onde incidente $\mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r})$. Cet objet diffuse cette lumière incidente, donc nous avons aussi une onde : $\mathbf{E_{diff}}(\mathbf{r})$. Si l'on considère un plan $z = constante$, le champ total au niveau de ce plan est : $\mathbf{E} = \mathbf{E_{inc}} + \mathbf{E_{diff}}$. Maintenant, supposons que l'on connaisse ce champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace $r = (x, y, z)$, Alors il est possible d'obtenir la transformée de Fourier bidimensionnelle de celui-ci dans le plan $z = constante$ comme indiqué sur la figure :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[k_x x + k_y y]} dx dy \tag{1.8}$$

Dans cette équation, x et y sont les coordonnées cartésiennes des plans perpendiculaires à l'axe z et réciproquement k_x et k_y sont les vecteurs d'onde associés aux fréquences spatiales x et y. Maintenant que nous avons la transformée de Fourier de ce champ, il est possible d'obtenir sa transformée inverse :

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) e^{i[k_x x + k_y y]} dk_x dk_y \tag{1.9}$$

Ici, on pourra noter que le champ $\mathbf{E}$ et sa transformée de Fourier $\hat{\mathbf{E}}$ sont des vecteurs. Il faut donc intégrer, dans les deux équations précédentes, séparement pour chaque composante du vecteur. Dans un souci de simplicité, nous supposons que dans le plan transverse $z = constante$, le milieu est homogène, isotrope, linéaire et qu'il n'y a aucune source de lumière.

Maintenant que nous avons éclairci ce point, le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ doit satisfaire à l'équation de Helmholtz :

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \tag{1.10}$$

Dans cette équation (1.10), $k = (\omega/c) \cdot n$ et $n = \sqrt{\mu\epsilon}$ est l'indice optique du milieu. Dans le but de travailler avec un champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ dépendant du temps, posons :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = Re(\mathbf{E}(\mathbf{r}))e^{-i\omega t} \tag{1.11}$$

Avant d'insérer la transformée de Fourier de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ dans l'équation d'Helmholtz, posons :

$$k_z = \sqrt{(k^2 - k_x^2 - k_y^2)} \qquad avec \;\; Im(k_z) \geq 0 \tag{1.12}$$

Insérons le résultat de l'équation 1.9 dans l'équation 1.10. On peut montrer que la transformée de Fourier de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Helmholtz. Au final, comme l'expression du champ dans le plan $z = 0$ est connue, nous obtenons la façon dont le spectre de Fourier du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ évolue le long de l'axe z :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{\pm i k_z z} \tag{1.13}$$

Dans l'équation que nous venons d'obtenir, le signe $\pm$ se réfère aux deux types d'ondes pouvant se propager selon l'axe z, à savoir les ondes se propageant dans le demi-espace $z < 0$ et les ondes se propageant dans le demi-espace $z > 0$. L'information que donne l'équation 1.13 est que l'on peut obtenir le spectre de Fourier du champ $\mathbf{E}$ dans le plan image (à $z = constante$) en multipliant le spectre du champ dans le plan objet $z = 0$ par le facteur $e^{\pm ik_z z}$. Dans l'espace réciproque, ce facteur porte le nom de *propagateur*. Dans l'expression 1.12, il a été précisé que $Imk_z \geq 0$, dans le but d'obtenir une solution qui reste finie pour $z \to \pm\infty$. Si nous injectons le résultat de l'expression 1.13 dans l'équation 1.9, alors nous obtenons l'équation principale sur le champ total en fonction de son spectre de Fourier dans le plan objet $z = 0$

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y \pm k_z z]} dk_x dk_y \tag{1.14}$$

De la même façon il est possible d'obtenir l'expression du champ magnétique :

$$\mathbf{H}(x, y, z) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{H}}(k_x, k_y; 0) e^{i[k_x x + k_y y \pm k_z z]} dk_x dk_y \tag{1.15}$$

Nous ne le détaillerons pas ici car ça n'est pas d'une grande utilité dans le cadre de cette thèse, mais en utilisant l'équation de Maxwell suivante (1.16) et les deux équations précédentes (1.14 et 1.15) il est possible d'obtenir une relation entre les spectres de Fourier de $\mathbf{E}$ et de $\mathbf{H}$.

$$\mathbf{H} = (i\omega\mu\mu_0)^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) \tag{1.16}$$

Si nous considérons le cas d'un milieu purement diélectrique avec des pertes nulles, en théorie l'indice optique est positif et cet indice est réel. Donc, en nous référant à l'équation 1.12, selon les valeurs de k_x et de k_y nous obtenons deux types de comportement pour k_z

$$e^{i[k_x x + k_y ky]} e^{\pm i|k_z|z} \qquad k_x^2 + k_y^2 \leq k^2 \tag{1.17}$$

$$e^{i[k_x x + k_y ky]} e^{-|k_z||z|} \qquad k_x^2 + k_y^2 > k^2 \tag{1.18}$$

Dans un cas, k_z est réel et l'on a donc une fonction sinusoïdale. Dans l'autre cas, k_z est imaginaire et donc la fonction exponentielle est décroissante. Si l'on convertit ceci en termes plus physiques, dans un cas le champ électrique $\mathbf{E}$ se propage le long de l'axe z, dans l'autre il ne se propage pas et son intensité décroît exponentiellement selon z.

Reprenons l'exemple de la figure 1.3, plus grand sera l'angle entre le vecteur d'onde k de l'onde incidente et l'axe z, plus importantes seront les oscillations dans le plan (x, y). Si nous prenons les deux cas extrêmes : une onde plane se propageant selon z n'a aucune oscillation dans le plan (x, y), ce qui se traduit par $k_x^2 + k_y^2 = 0$. A l'inverse, une onde se propageant avec un angle proche de 90° par rapport à l'axe z présente de très grandes oscillations dans le plan transverse $k_x^2 + k_y^2 = k^2$. En théorie, il est possible d'obtenir une gamme de fréquences spatiales infinie. Mais il faut prendre en compte le fait que plus celles d'une onde évanescente dans le plan (x, y) sont grandes, plus cette onde décroît rapidement selon z. Au final, nous obtenons une gamme de fréquences spatiales finie.

Nous venons donc de voir que la lumière contient deux composantes : les ondes propagatives et les ondes évanescentes qui contiennent les informations sur les grandes fréquences spatiales. A ce stade là, on s'aperçoit que les ondes propagatives agissent comme un filtre passe-bas avec les vecteurs d'onde de la source. Donc, lorsque que l'on utilise un système optique classique collectant les ondes propagatives, nous perdons l'information liée aux structures fines de l'échantillon éclairé car les ondes évanescentes restent confinées à la surface de celui-ci et ce sont ces ondes qui contiennent les plus grands vecteurs d'onde k_x, k_y. Pour avoir l'ensemble des informations sur les détails de la structure contenues dans les vecteurs d'ondes ayant une forte composante dans le plan (x, y), il faudrait pouvoir collecter la lumière en champ lointain et en champ proche. C'est sur ce principe que fonctionnent les microscopes NSOM. C'est justement ce que le paragraphe suivant va tâcher de mettre en avant, à savoir comment ce type de microscope utilise les ondes évanescentes pour reconstituer une image et ceci avec une résolution améliorée.

1.1.4 Principe de fonctionnement de la microscopie NSOM

Lorsqu'un objet est éclairé par une source de lumière, le champ diffracté par celui-ci contient deux composantes : des ondes propagatives qui contiennent les informations sur les petites fréquences spatiales de l'échantillon, et des ondes évanescentes qui renferment l'information sur les grandes féquences spatiales. La figure 1.4 nous illustre la décroissance très rapide de l'intensité de ces ondes évanescentes. Dans cet exemple, les ondes évanescentes sont produites à la surface d'un prisme en verre ($n = 1,5$) dans lequel une onde incidente (de longueur d'onde λ=500 nm) se trouve dans des conditions de réflexion totale interne, avec un angle d'incidence de 70°. Sur la figure, l'intensité est normalisée par l'intensité incidente. On s'aperçoit qu'à une distance supérieure à 100 nm de la surface, l'intensité du champ devient

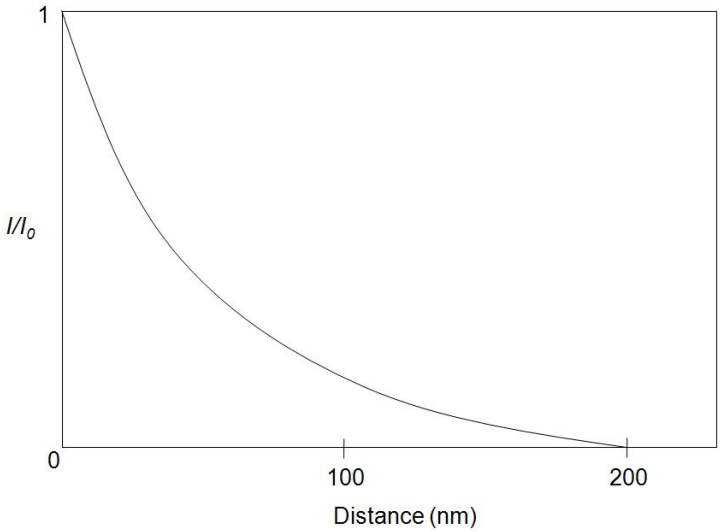

FIG. 1.4 – L'intensité d'une onde évanescente décroît exponentiellement. Ici, dans le cas d'une onde évanescente présente à la surface d'un prisme de verre éclairé en réflexion totale interne (70°) par une onde incidente à $\lambda = 500nm$. La zone de travail se situe en dessous de 50 nm pour avoir une intensité suffisante.

très faible. Il faut donc utiliser un système qui permet de venir sonder la surface à une distance bien inférieure à 100 nm.

La microscopie NSOM permet de venir sonder par interaction d'une sonde diffractive, ces ondes évanescentes dans cette gamme de distances. L'interaction électromagnétique entre la pointe et l'échantillon transforme les ondes évanescentes en ondes propagatives grâce à un phénomène de frustration optique. Ces ondes sont ensuite détectées classiquement en champ lointain. Synge fut le premier en 1928 à proposer un dispositif expérimental qui pourrait utiliser les propriétés des ondes évanescentes dans le but de dépasser le critère de Rayleigh [6]. Cependant, il a fallu attendre la fin du XXme siècle pour que les premiers microscopes utilisant des sondes locales soient mis au point. L'architecture de ces microscopes est quasiment la même pour les différents types de microscopies. Elle repose sur trois éléments essentiels :

- Le premier élément est la pointe, qui interagit avec la surface de l'échantillon. D'une manière générale, c'est elle qui conditionne la résolution du microscope. A ces distances, l'intensité des phénomènes physiques mis en jeu varie très vite, donc plus la pointe sera effilée, plus la zone d'interaction sera

petite, et donc meilleure sera la résolution.

- Le deuxième paramètre critique est la distance entre la pointe et l'échantillon. Comme nous venons de l'expliquer, l'intensité des phénomènes impliqués varie très vite avec la distance. Il faut donc pouvoir approcher la pointe à des distances bien inférieures à 100nm dans la plupart des cas. Ceci est assuré par la détection d'une grandeur physique liée à la pointe et par une boucle électronique de contre-réaction qui s'assure que la pointe reste à une distance constante de l'échantillon.

- Enfin, les images doivent être reconstituées : L'image est découpée en un certain nombre de pixels. Une information (qui peut être une intensité lumineuse par exemple) est acquise en chaque pixel. Un scanner piezo-électrique se charge de déplacer la pointe par rapport à l'échantillon et des logiciels adaptés permettent de reconstituer l'image.

La figure 1.5 donne une idée de l'architecture de base de tels microscopes.

Le premier microscope en champ proche fut réalisé par Binning *et al* en 1981 [7]. Il s'agit du STM reposant sur le recouvrement des orbitales électroniques de l'atome à l'extrémité de la pointe métallique avec les orbitales des atomes en surface de l'échantillon, qui doit être métallique ou éventuellement semi-conducteur. Par effet tunnel, un courant s'instaure entre les deux et il est possible de contrôler la distance pointe-échantillon grâce ce dernier, et donc d'obtenir la "topographie" de l'échantillon. L'extension des orbitales atomiques étant très faible, la pointe doit être approchée à une distance inférieure au nanomètre pour que le courant tunnel s'établisse. Grâce au STM, il est possible d'obtenir la résolution "atomique", c'est-à-dire de discerner l'arrangement périodique des atomes sur la surface. En effet, c'est uniquement l'atome qui est à l'extrémité de la pointe qui est à l'origine de l'interaction électronique. Ici, la principale limitation vient de la nature de l'échantillon qui doit être conducteur ou semi-conducteur.

A partir de là, Binning *et al* ont mis au point en 1986 un autre type de microscope à sonde locale : l'AFM [8]. Cette fois-ci, la pointe est fixée sur un levier qui possède certaines propriétés mécaniques (notamment au niveau du module d'Young $\mathbf{E}$, de la constante de raideur k et de son facteur de qualité Q). Ici, l'interaction pointe-échantillon n'est pas de nature électronique, ce sont les forces présentes à proximité de la surface qui interagissent avec l'extrémité de la pointe. Il existe deux régimes possibles dont un dit "à longue distance" où les forces sont attractives, dans ce cas ce sont principalement des interactions dipôle-dipôle appelées force de Van der Waals. Le second ré-

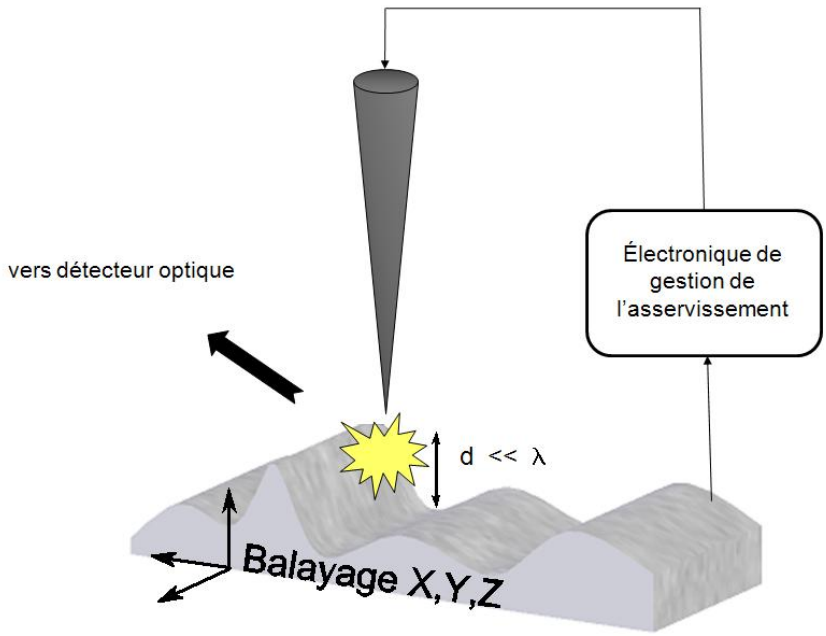

FIG. 1.5 – Principe de fonctionnement des microscopies en champ proche. Une sonde la plus petite possible interagit (interaction de type électronique, optique ou avec les forces présentes en surface) très localement pour mesurer une grandeur donnée (intensité d'un courant, intensité optique ou gradient de force). L'échantillon se déplaçant par rapport à la sonde, cette information est enregistrée en chaque pixel, et il est possible de reconstituer une cartographie de la grandeur mesurée.

gime est gouverné par des forces répulsives où la pointe est en quasi-contact avec la surface. Dans ce dernier cas, le principe d'exclusion de Pauli empêche l'inter-pénétration des orbitales atomiques de la pointe et de la surface.

Le comportement de l'interaction dépendant de la distance pointe-échantillon, il est possible de distinguer trois modes de fontionnement en AFM :

- le mode "contact", où les forces répulsives sont utilisées. Dans ce cas la pointe est en quasi-contact avec l'échantillon, et on utilise la déflexion du levier sur lequelle est collée la pointe pour maintenir une distance pointe-échantillon constante. La résolution est principalement dictée par la taille de l'apex de la pointe. Nous pouvons aussi préciser que ce mode peut être quelque peu destructif.

- le mode "contact intermittent". Ici, le levier oscille à sa fréquence de résonance avec une grande amplitude. La pointe vient au contact de la surface de manière intermittente. Les deux régimes de forces sont utilisés dans cette configuration. Lorsque la pointe "sent" la force due à la surface, l'amplitude de vibration s'en trouve affectée. La boucle électronique de contre-réaction maintient une distance constante en prenant comme repère cette amplitude de vibration.

- le mode "non-contact". C'est un mode dynamique comme le précédent : mais cette fois le levier oscille avec une faible amplitude à sa fréquence de résonance. Ce sont les forces attractives qui sont utilisées pour réaliser l'asservissement. Elles modifient l'amplitude et la phase du levier. C'est avec ces informations que l'électronique de contrôle modifie la distance pointe-échantillon et permet d'obtenir la topographie de l'échantillon.

L'AFM est en quelque sorte le "4×4" des microscopies à sondes locales. Il peut fonctionner sous vide, à très basse température et sur n'importe quel type d'échantillon. De nos jours, c'est un outil de caractérisation (mais pas seulement) quasiment indispensable dans les laboratoires. Nous pouvons d'ailleurs préciser dès maintenant que le microscope NSOM est construit sur une base de microscope AFM.

Le premier microscope NSOM a été réalisé en 1984 par D. Pohl *et al* [9]. Il faudrait peut-être appeler ce dispositif expérimental : "stéthoscope optique" comme le firent les auteurs en 1984. Cette analogie est pertinente car dans le cas du stéthoscope médical, ce dernier permet de localiser le coeur à une dizaine de centimètres près, alors que les ondes sonores impliquées ont une longueur d'onde de l'ordre de la centaine de mètres... Comme nous le

précisions précédemment, un microscope NSOM est réalisé sur une base de microscope AFM. Nous retrouvons une partie oscillante (un levier d'AFM par exemple) qui sonde les forces à proximité de la surface, mais aussi une électronique de contrôle qui agit sur la distance pointe-échantillon en fonction de l'oscillation de la sonde. Une seconde partie, optique celle-ci, vient se greffer sur la partie oscillante. Deux configurations sont possibles. Soit la partie oscillante est parallèle à la surface et dans ce cas nous retrouvons une configuration dite "contact intermittent". Soit la partie oscillante est perpendiculaire à la surface, et dans ce cas ce sont les forces de cissaillement ("shear force") qui amortissent sa vibration. Aujourd'hui, l'origine de cette force de cisaillement est assez mal connue. Elle est présente à l'air comme dans le vide et même s'il semble que son origine vienne d'interactions dipolaires, aucune explication définitive n'a été donnée. Nous allons maintenant nous attarder sur ces deux configurations NSOM et sur leur fonctionnement.

NSOM sans ouverture

Cette famille de microscopes NSOM utilise une pointe extrèmement pointue (qui peut être métallique, diélectrique ou semi-conductrice) qui vient frustrer les ondes évanescentes présentes à la surface de l'échantillon. La lumière est ensuite détectée en champ lointain. Ici la résolution devrait en théorie être uniquement limitée par la taille de l'apex de la pointe, à savoir entre 20 et 50 nanomètres. La pointe venant sonder la surface de façon intermitente à cause de la vibration du levier, le signal optique collecté doit être démodulé à la fréquence de vibration du levier afin de s'affranchir du "bruit optique". Comme le montre la figure 1.6, l'illumination peut se faire soit avec un angle (a), soit par transmission (b) ou encore en créant des ondes évanescentes à la surface de l'échantillon par réflexion totale interne dans un prisme (c). Cette configuration sans ouverture a connu un fort développement ces dernières années dans différents domaines comme la microscopie Raman (TERS : *Tip Enhanced Raman Scattering*) [10], la mesure de densité d'états photonique (LDOS : *Local Density Of States*) [11] mais aussi en microscopie NSOM classique [12].

NSOM à ouverture

Cette configuration NSOM, qui est celle utilisée à l'Institut Néel, sera reprise plus en détails dans le chapitre suivant. Ici, la pointe est une fibre optique dans la majorité des cas (mais il peut aussi s'agir d'une micro-pipette) amincie chimiquement ou étirée [13] sur laquelle un dépôt métallique est réalisé. Ce dépôt métallique permet d'obtenir une ouverture sub-longueur d'onde

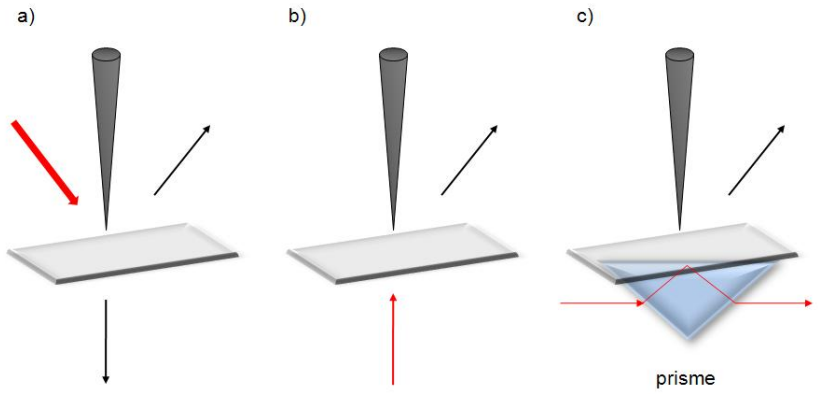

FIG. 1.6 – Les trois configurations classiques pour la microscopie NSOM sans ouverture. **a)** la lumière d'excitation est focalisée sur l'extrémité de la pointe dans une configuration de type réflexion. Les ondes évanescentes frustrées sont soit collectées en transmission, soit en réflexion. **b)** Cette configuration est très proche de la précédente, et en quelque sorte symétrique : seule l'excitation est différente et se fait en transmission à travers l'échantillon. **c)** Configuration identique à la précédente mais l'excitation se fait à travers un prisme avec un faisceau incident en réflexion totale interne qui génère des ondes évanescentes à la surface de l'échantillon

à l'apex de la pointe (usuellement les tailles d'ouverture s'échelonnent entre 50 et 200 nm). La figure 1.7 présente les quatres modes d'imagerie possibles avec cette configuration NSOM : dans l'exemple c) et d), l'échantillon est éclairé soit en champ lointain par le côté ou par l'arrière, soit par l'intermédiaire d'un prisme et dans ce cas les ondes évanescentes en surface de l'échantillon viennent se coupler dans la fibre optique. D'une certaine manière on se retrouve dans le cas du NSOM sans ouverture. Les cas a) et b) sont différents, cette fois-ci, l'excitation provient de la pointe et les ondes évanescentes ne sont pas issues de l'échantillon mais de l'ouverture sub-longueur d'onde en bout de pointe. C'est le couplage entre ces ondes et les grandes fréquences spatiales de l'échantillon qui permet d'avoir accès aux détails de la surface, la collection du signal se faisant ensuite soit en transmission soit en collectant la lumière par la pointe.

Nous allons maintenant aborder le concept de sonde active, qui doit permettre notamment d'améliorer la résolution des NSOM à ouverture, mais aussi d'envisager de nouvelles expériences de nanooptique.

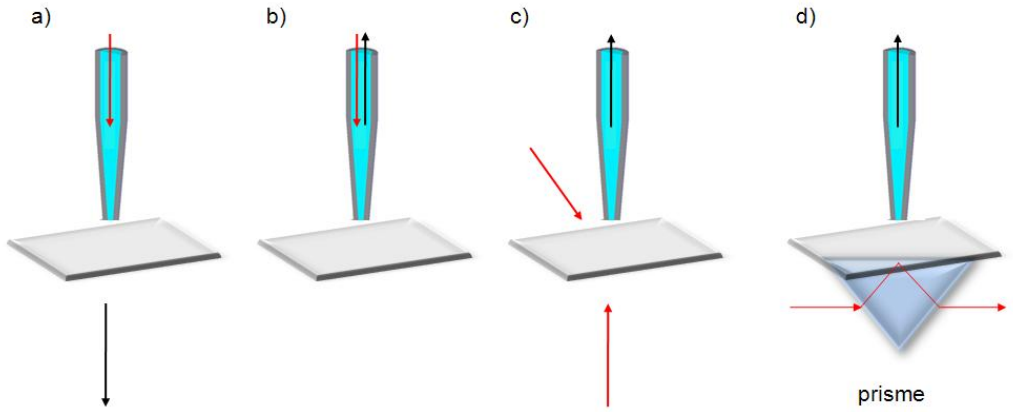

FIG. 1.7 – Les quatre configurations classiques pour la microscopie NSOM à ouverture. **a)** la lumière d'excitation est issue de la pointe. Les ondes évanescentes frustrées sont collectées en transmission à travers l'échantillon. **b)** L'excitation provient là aussi de la pointe, et la réponse à cette excitation est collectée par la pointe. Ceci permet un volume de collection très faible. **c)** Configuration proche de la précédente : la lumière est toujours collectée par la pointe, mais l'excitation provient soit d'une configuration type réflexion, soit en transmission par l'échantillon. **d)** Là aussi le signal est collecté par la pointe, mais l'excitation se fait à travers un prisme avec un faisceau incident en réflexion totale interne qui génère des ondes évanescentes à la surface de l'échantillon.

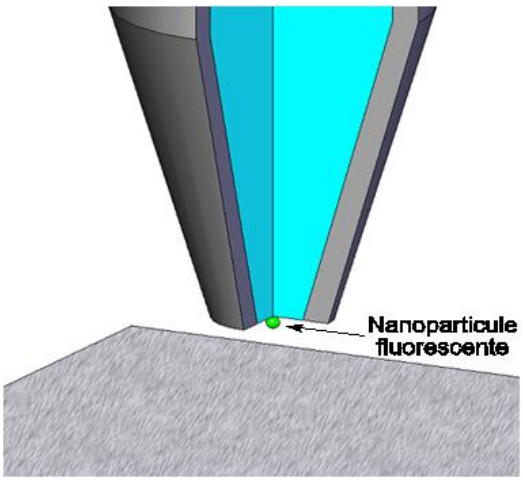

FIG. 1.8 – Schéma de principe de la sonde active : un nano-objet fluorescent, dont la longueur d'onde d'émission est différente de la longueur d'onde d'excitation issue de la pointe, est attaché à l'apex d'une pointe optique. Dans ce cas, la source de lumière n'est plus l'ouverture en bout de pointe, mais le nano-objet lui-même.

1.2 Sondes actives

1.2.1 Concept

Un des avantages de la microscopie NSOM à ouverture est qu'il est possible de générer une excitation très localisée et qu'il est possible de récupérer la réponse à cette excitation avec un volume de collection de très petites dimensions. Cependant, en terme de résolution optique, celle-ci est limitée par la taille de l'ouverture sub-longueur d'onde à laquelle il faut ajouter l'épaisseur de peau du métal utilisé sur laquelle le champ peut pénétrer (typiquement aux alentours de 20 nm). Comme cela a été précisé précédemment, cette résolution est dans le meilleur des cas autour de 50 nm. Il est évident qu'avec l'évolution constante des nanotechnologies il y a une nécessité à faire évoluer le NSOM à ouverture (Il faut tout de même ici préciser qu'un autre facteur qui conditionne la résolution est la distance à laquelle la pointe se trouve de l'échantillon durant l'imagerie. Ceci sera abordé dans le chapitre 4).

Une des solutions proposées pour permettre de franchir cette barrière technologique est l'utilisation d'une sonde active. L'idée repose sur l'utilisation d'un nano-objet fluorescent, possédant les dimensions les plus petites

possibles, fixé en bout de pointe (1.8). Dans ce cas, ce n'est plus l'ouverture de la pointe qui est la source de lumière mais le champ proche produit par la particule fluorescente. En théorie la résolution devrait être fixée par les dimensions de cet objet et non par la taille de l'ouverture de la pointe. Un tel système devrait permettre à la microscopie NSOM à ouverture de sonder des systèmes possédant une taille réellement nanométrique.

Pour pouvoir réaliser des sondes actives opérationnelles à température ambiante sur la base d'un NSOM classique à ouverture, les particules fluorescentes utilisées doivent remplir les trois conditions suivantes :

- une taille la plus petite possible afin d'avoir une source de taille réellement nanométrique : l'idéal serait d'avoir un objet en bout de pointe ayant un diamètre de l'ordre de 10 nm au plus.

- une émission intense par fluorescence dans le visible, dans le but de travailler au niveau de la particule unique. Afin que la sonde soit "active", il faut que l'émission de la particule unique soit découplée énergétiquement de l'excitation.

- une très bonne photostabilité sous forte excitation. Le clignotement (émission de lumière intermittente) et le blanchiment (perte définitive de l'émission de lumière) ne permettant pas d'avoir une source de lumière stable dans le temps.

Ces trois critères devront être respectés par les différents candidats que nous allons être amenés à tester. Eventuellement le fait que le nano-objet sélectionné pour la réalisation d'une sonde active soit un émetteur de photons uniques offrirait de nouvelles potentialités notamment en optique quantique.

1.2.2 Etat de l'art

Au cours de la dernière décennie, de nombreux groupes ont réussi à raccrocher en bout de pointe optique différents objets aux dimensions plus ou moins nanométriques (molécules, couches minces, particules semi-conductrices, billes métalliques, etc). Le but ici n'est évidemment pas de tous les présenter en détails. Nous allons plutôt nous focaliser sur quelques travaux majeurs présentant une configuration proche de celle d'une sonde active et qui ont ouvert la voie dans ce domaine en démontrant la faisabilité d'un tel système.

Si nous remontons un petit peu dans le temps, ce sont les travaux de

Kopelman *et al* en 1990 [14, 15] qui les premiers introduisirent le concept de sonde active, en proposant de venir générer la lumière directement à l'apex de la pointe. Ceci a été réalisé avec différents cristaux fluorescents situés en bout de pointe (en l'occurence une micro-pipette étirée et métallisée sur les côtés). Cependant, il faut noter qu'aucune image n'a été acquise dans le cadre de ces expériences.

Une dizaine d'années plus tard, en 2000, Michaelis *et al* [16] réalisèrent une expérience remarquable impliquant une sonde active. Ils réussirent à imager des structures métalliques sur un substrat de verre à l'aide d'un cristal de taille micrométrique de p-terphényl (4 μm) contenant plusieurs fluorophores et ceci à très basse température (4 K). Les fluorophores utilisés dans cette expérience étaient des molécules de terrylène. Le tour de force réside dans l'utilisation d'une seule molécule présente dans le cristal comme source de lumière. En effet, à très basse température, les raies d'absorption et d'émission des molécules sont très fines, et en jouant sur la longueur d'onde d'excitation, ils ont réussi à exciter une seule d'entre elles (spectroscopie d'excitation). La figure 1.9 permet de voir le cristal en bout de pointe, mais aussi les images NSOM acquises sur les structures métalliques. La résolution optique obtenue était d'environ 180 nm. En comparaison de la taille d'une molécule, ceci peut paraître élevé, mais il faut toutefois prendre en compte le positionnement de la molécule dans le cristal, sur lequel il n'y a pas d'information et sans doute pas de contrôle possible. Il est fort probable que la molécule impliquée ne se trouvait pas dans des conditions de champ proche optimales.

L'année suivante (2001), Kühn *et al* [17] (il s'agit du même groupe que précédemment) ont mis au point une autre sonde active basée cette fois-ci sur l'émission de centres colorés dans un nanodiamant. L'expérience consistait à venir ponctuellement imager un diamant déposé sur une surface, puis à approcher une pointe jusqu'au contact pour coller le diamant. Des images ont été acquises et une résolution d'environ 300 nm a été annonçée. Là encore, la distance diamant-surface et la localisation des centres colorés dans la particule peuvent être responsables de la résolution modeste. Il faut toutefois mettre en avant ici la sélection du nanodiamant avant son accrochage en bout de pointe, ce qui donne la certitude de l'unicité de la particule impliquée, mais pas du centre coloré contrairement aux travaux de cette thèse sur les nanodiamants en bout de pointe qui seront présentés chapitre 4.

Aigouy *et al* [18, 19] (2003 et 2005) ont mis au point une sonde active basée sur une particule de verre (de 200 nm jusqu'à 1 μm) dopée par des ions de terres rares qu'il est possible de voir sur la figure 1.10. Sur la par-

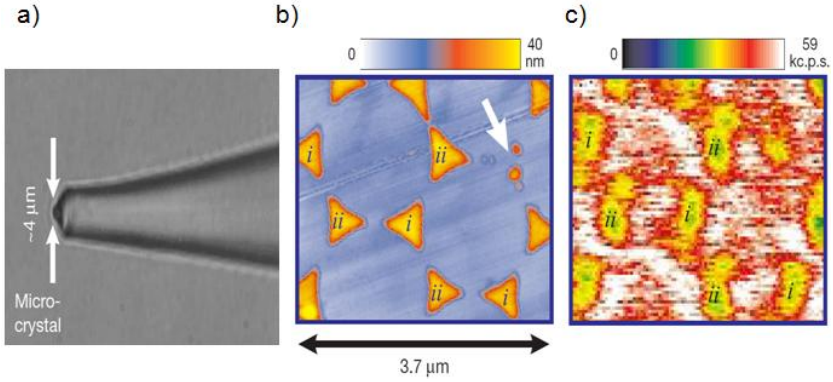

Fig. 1.9 – Expérience d'utilisation à basse température d'une sonde active. **a)** cliché électronique du micro-cristal, présent en bout de pointe, contenant des molécules fluorescentes. **b)** Image AFM de l'échantillon test utilisé dans cette expérience. Il s'agit de triangles d'aluminium lithographiés en réseau hexagonal sur une lame de microscopie en verre. **c)** Image optique en transmission de la même zone que précédemment réalisée avec une molécule fluorescente comme source de lumière. La résolution annoncée est de 180 nm.

tie droite de la figure, nous pouvons discerner la fluorescence des ions inclus dans la matrice en verre en bout de pointe. Dans une expérience proposée par ce groupe [20], la sonde n'a pas été utilisée comme source de lumière, mais plutôt comme détecteur. En approchant la pointe d'un échantillon composé d'un circuit chauffé, ils observent la variation d'intensité de la fluorescence des deux sortes d'ions présents dans la matrice. Cette variation d'intensité n'étant pas la même pour les deux ions, il a été possible d'obtenir la température locale de l'échantillon en observant le rapport entre l'émission des deux ions terres rares. Les auteurs ont ainsi fait une cartographie de la température de l'échantillon.

Il existe un autre type de sonde active mis en place par Shubeita *et al* en 2002 dans le but de réaliser des expériences de FRET (*Förster resonance energy transfer*) où le donneur et/ou l'accepteur sont des molécules ou des particules semi-conductrices [21, 22]. Il faut préciser ici qu'il ne s'agit pas d'un objet unique placé en bout de pointe. La méthode utilisée consiste à tremper une pointe à ouverture dans une solution constituée d'un solvant, d'un polymère et d'objets luminescents ("dip coating"). La pointe est rétractée lentement et il se forme à son apex une fine couche de polymère dans laquelle sont retenus les objets luminescents, après évaporation du solvant. Le gain espéré en résolution ici vient du fait que dans une interaction de type

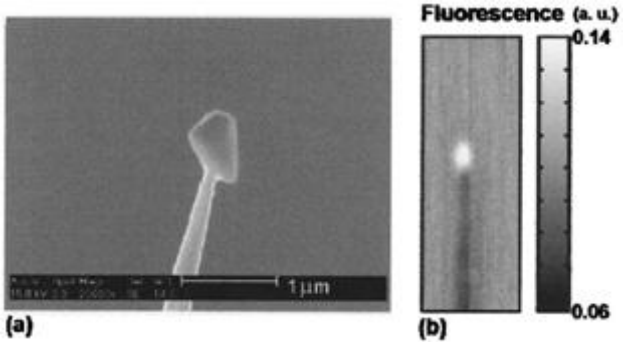

FIG. 1.10 – **a)** Image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'une particule de verre accrochée à l'apex d'une pointe optique. Cette particule de verre est dopée avec des ions terres rares. **b)** Image optique de la fluorescence issue de la particule de verre. Cette fluorescence est due à des transitions à l'intérieur des couches électroniques de ces ions.

FRET, le rayon caractéristique d'interaction, dit rayon de Förster, entre le donneur et l'accepteur est seulement de quelques nanomètres. Dans ce cas, ce sont vraiment les quelques objets luminescents présents à l'extrémité de la pointe qui sont impliqués. En utilisant cette méthode d'imagerie, ils arrivent à prouver que la résolution obtenue est plus petite que la taille de l'ouverture de la pointe.

1.2.3 Réalisations antérieures de mon équipe d'accueil

Dans ce paysage, le groupe dans lequel a été effectué cette thèse a lui aussi apporté sa contribution antérieurement à mon arrivée.

Plusieurs types de particules fluorescentes ont été utilisées dans le laboratoire par le passé. Mais les principaux travaux ont été menés sur le greffage de nanoparticules semiconductrices de CdSe/ZnSe. Ce choix vient du fait que la taille de ces objets est inférieure ou égale à 10 nm, qu'ils émettent à température ambiante dans le visible, et que leur raie d'émission est très fine en comparaison de ce que peut proposer un colorant organique. Dans un premier temps, N. Chevalier a mis au point une technique permettant d'avoir un nombre très réduit de nanoparticules à l'apex d'une pointe optique métallisée. Cette méthode est basée sur le "dip coating" qui consiste à tremper une pointe métallisée à ouverture dans une solution contenant un solvant, les nanocristaux et une matrice de PMMA [23, 24]. Une fois le solvant évaporé, les nanocristaux sont fixés en bout de pointe dans le polymère. Ceci a notamment permis d'étudier le spectre et la statistique d'émission de ce

nombre très réduit de nanocristaux, mais aucune image n'a été acquise avec ces pointes.

Par la suite, durant la thèse de Y. Sonnefraud, ces particules ont été étudiées optiquement à l'échelle de l'objet unique grâce à la mise au point d'un microscope confocal/NSOM qui constitue la base du microscope utilisé et développé durant cette thèse. Là encore, sur la base de la méthode mise au point par N. Chevalier, il a été possible de ne rapporter qu'un seul de ces nano-cristaux à l'apex d'une pointe optique et d'acquérir des images optiques en champ proche avec cette pointe. Le principal inconvénient est venu du fait que ces cristaux n'étaient pas assez photostables pour acquérir des images complètes [25, 26].

C'est ce dernier point qui nous a poussé à rechercher de nouvelles particules fluorescentes, durant la première partie de cette thèse, pour la réalisation d'une sonde active.

1.3 A propos de la recherche de particules alternatives

Dans le cadre de cette thèse, quatre autres candidats à la réalisation d'une sonde active ont été testés avec des fortunes diverses. Deux ont donné des résultats satisfaisants. Il s'agit du YAG dopé avec du cérium qui sera présenté dans le chapitre 3, et de nanodiamants contenant des centres colorés qui vont être présentés dans le chapitre 4. Concernant les deux autres candidats, les résultats ont été plus mitigés. Il s'agit de particules d'oxydes de terres rares : Gd_2O_3 :Tb^{3+}, et de nanoparticules semiconductrices d'InP/ZnS. Les résultats concernant ces deux derniers nano-objets fluorescents vont être brièvement présentés afin, notamment , de souligner la difficulté à laquelle nous avons été confronté pour identifier un nano-émetteurs possédant toutes les caractéristiques requises.

1.3.1 Sesquioxydes de terres rares : Gd_2O_3 :Tb^{3+}

Le premier type de particules étudiées concernait des sesquioxydes de terres rares (Gd_2O_3) dopées par des ions terres rares (Tb^{3+}) en substitution aux atomes de gadolinium. Sous excitation lumineuse, ces particules iono-covalentes émettent de la lumière dans le visible avec une très bonne photostabilité. Il peut être noté ici que cette photostabilité provient du fait

qu'un grand nombre d'émetteurs se trouvent dans chaque particule. De plus ces particules, synthétisées par LECBD (Bruno Masenelli, LPMCN à Lyon) (*Low Energy Cluster Beam Deposition*), dont la technique sera décrite en détails au chapitre 3, ont une taille comprise entre 3 et 5 nm ce qui est idéal dans notre cas. Avant de présenter de manière synthétique les résultats de cette étude, nous allons rappeler les propriétés de ce type de matériau qui sont à l'origine de l'émission de lumière.

D'une manière générale les atomes de terres rares font partie du groupe des lanthanides, allant du numéro atomique Z=57 à Z=71. A cela, il faut ajouter l'yttrium (Y) qui possède des propriétés chimiques voisines (même valence, même rayon ionique et même électronégativité que le dysprosium, l'holmium et l'erbium). Leur interaction avec l'oxygène donne lieu à des composés appelés sesquioxydes Ln_2O_3 où Ln représente le lanthanide. Même si par la suite nous nous intéresserons surtout aux propriétés du terbium (et de l'yttrium dans le chapitre 3), nous allons présenter les propriétés électroniques impliquées dans la photoluminescence des lanthanides.

Tout d'abord, la configuration électronique de base se présente sous la forme : (Xe) $6s^2$ $5d^1$ $4f^n$, où (Xe) représente la configuration du xénon, et n varie de 0 à 14 selon l'atome considéré. Mis à part quelques cas particuliers, les lanthanides lorsqu'ils interagissent avec d'autres atomes, ont préférentiellement une valence 3. Ceci vient du fait qu'il y a trois électrons sur les orbitales 6s et 5d et que ces orbitales, ayant une extention spatiale assez grande, interviennent dans les liaisons chimiques avec les autres atomes. Il peut être intéressant pour la suite de noter que l'yttrium se trouve exclusivement dans une configuration trivalente, à cause de l'intervention des trois atomes $5s^2$ $4d^1$ dans les liaisons chimiques.

La structure cristallographique des sesquioxydes peut prendre plusieurs formes, notamment en fonction de la température ou de la pression. Elle peut se présenter sous la forme hexagonale, monoclinique, cubique, hexagonale haute température et cubique haute température [27]. Dans le cas qui nous intéresse, Gd_2O_3 :Tb^{3+}, les agrégats présentent une structure cubique avec 80 atomes par maille (dont 24 ions Ln^{3+} coordonnés chacun à 6 atomes d'oxygène) et un paramètre de maille de 10,812 Å.

Les propriétés optiques des ions trivalents sont issues de leur structure électronique : (Kr) $4d^{10}$ $4f^n$ $5s^2$ $5p^6$ où (Kr) représente la structure électronique du krypton. La seule différence notable entre ces ions terres rares vient du nombre d'électrons présents sur leur couche 4f. C'est cette spécificité qui

leur confére leurs propriétés optiques (ce qui est aussi vrai concernant les propriétés magnétiques). Dans un édifice cristallographique, les électrons 4f de l'ion sont protégés de l'environnement extérieur par les couches pleines $5s^2$ et $5p^6$ qui écrantent les différentes perturbations. C'est ce paramètre important qui permet de traiter l'effet du champ cristallin sur les niveaux d'énergie de la couche 4f comme une perturbation [28]. L'hamiltonien de l'ion Ln^{3+} peut alors s'écrire :

$$H = H_0 + H_e + H_{so} + H_{cris} \tag{1.19}$$

où H_0 est l'hamiltonien de configuration prenant en compte l'énergie potentielle des électrons ainsi que leur énergie cinétique. H_e décrit les interactions électron-électrons, H_{so} représente le couplage entre le spin des électrons et le moment orbital de ceux-ci. Enfin, l'effet du champ cristallin est décrit par le terme H_{cris} :

$$H_{cris} = \sum -e \int \frac{\rho(\vec{R})}{\left|\vec{R} - \vec{r_i}\right|} d\vec{R} \tag{1.20}$$

avec $\rho(\vec{R})$ la distribution de charge de l'environnement et $\vec{r_i}$ représente la position de l'électron i. Ici, la somme s'effectue sur le nombre d'électrons présents sur la couche 4f de l'ion considéré. Pour des raisons de symétrie qui ne seront pas discutées ici mais sur lesquelles le lecteur trouvera une explication dans la référence [29], cet Hamiltonien leve la dégénérescence des multiplets qui se décomposent en sous-niveaux Stark. La position de ces niveaux est dictée par l'environnement cristallographique de l'ion.

La figure 1.11 a) schématise le processus d'absoption et d'émission de l'ion terbium inséré dans une matrice de Gd_2O_3. Les particules utilisées avaient la particularité d'avoir 30% d'ions Tb^{3+} en substitution aux atomes de gadolinium dans la matrice. Nous allons nous focaliser sur une excitation directe des niveaux d'énergie de l'ion. Il est possible d'exciter l'ion par l'intermédiaire de la matrice avec une excitation dans l'UV, mais ce cas de figure n'a pas été utilisé durant cette thèse.

Soumis à une excitation lumineuse, un électron passe du niveau fondamental (^7F_j) à un niveau excité (^5D_i). Par l'intermédiaire de transitions non-radiatives à l'intérieur des niveaux excités puis par émission d'un photon d'énergie $h\nu$, l'électron revient dans son état fondamental. Plusieurs transitions sont possibles et chacune d'elles est caractérisée par une énergie bien précise. Ces transitions radiatives sont le résultat de l'interaction de l'électron avec un champ électromagnétique. L'opérateur qui lui est associé peut se

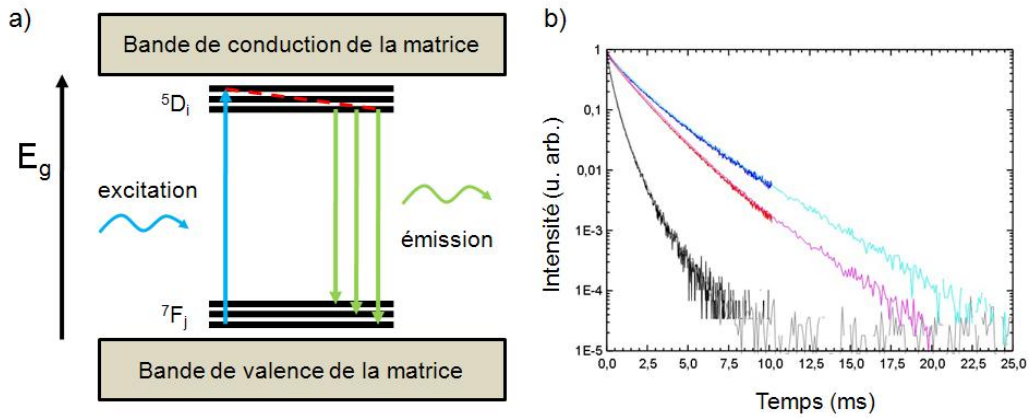

FIG. 1.11 – **a)** Schéma des niveaux d'énergie de l'ion terbium inclus dans une matrice de Gd_2O_3. L'excitation se fait directement entre des niveaux de l'ion et non par l'intermédiaire de la matrice cristalline. **b)** Courbes de déclin de tels ions inclus dans la matrice de Gd_2O_3 : l'excitation se fait grâce à un laser pulsé à 308 nm (répétition : 10 Hz) et le signal collecté provient de la raie à 546 nm du terbium. Courbe bleue : dopage en terbium à 10%, particule de 3 nm avec une durée de vie mesurée de τ= 1.77 ms. Courbe rouge : cette fois les particules ont une taille de 12 nm. durée de vie : τ = 1.44 ms. Courbe noire : les particules ont une taille de 3 nm et un dopage de 30%. Durée de vie : τ=0.43 ms

décomposer au premier ordre en un opérateur dipolaire électrique et un opérateur dipolaire magnétique. Si l'on prend l'exemple d'un ion terbium isolé, alors les transitions dipolaires électriques entre niveaux 4f ne sont pas autorisées. Inversement, les transitions dipolaires magnétiques le sont. Maintenant si l'on considère les transitions entre niveaux f et d, c'est l'inverse : les transitions dipolaires électriques sont autorisées et les magnétiques ne le sont pas.

Dans le cas plus réel de l'ion terbium inséré dans un édifice cristallographique (mais c'est aussi vrai pour les autres lanthanides), les transitions dipolaires électriques ne sont plus strictement interdites. Ceci vient de l'action du champ cristallin non centrosymétrique sur les niveaux d'énergie de l'ion. Celui-ci provoque un mélange entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ 5d. Ces transitions sont appelées transitions dipolaires électriques forçées. Bien qu'autorisées, ces transitions restent moins probables et la conséquence immédiate se trouve dans la durée de vie très longue des niveaux excités. Typiquement, cette durée de vie est de l'ordre de la milliseconde. La figure 1.11 b) présente différentes courbes de déclin pour des particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+} de 3 nm et 12 nm avec un taux de dopage de 10% et 30% (ces mesures ont été réalisées par D. Amans au LPCML à Lyon). Il apparaît que la durée de vie s'échelonne entre 0.43 et 1.77 ms. Cette information capitale va avoir son importance dans la suite. Nous n'avons pas de valeur précise du rendement quantique du terbium dans la matrice de Gd_2O_3, mais à titre indicatif nous pouvons donner celui de l'europium (qui a des propriétés assez proches de celles du terbium) qui est entre 10 et 20% dans Gd_2O_3 [30] et au mieux 20% dans YVO_4 [31].

Afin de caractériser les propriétés optiques de ces agrégats, les particules synthétisées par LECBD ont été déposées directement sur des lames en silice pure. En combinant une mesure lors du dépôt à de l'imagerie TEM (*Transmission Electron Microscopy*) il est possible de connaître l'épaisseur équivalente déposée sur la lame. Des images en microscopie confocale (dont le principe sera détaillé dans le chapitre suivant) ont été acquises sur des échantillons possédant différentes épaisseurs équivalentes. Le but fixé est d'arriver à imager une particule unique afin de pouvoir éventuellement l'utiliser pour réaliser une sonde active.

La figure 1.12 a) présente une image confocale de 5×5 μm^2 d'un dépôt d'épaisseur équivalente : 0.01 Å. Une raie laser à 488 nm a été utilisée pour exciter les transitions de l'ion terbium. Dans un premier temps, il semblait que nous ayons réussi à isoler des particules uniques sur différents échantillons possédant différentes épaisseurs équivalentes. En effet, sur l'image de la figure 1.12, il semble que l'on observe des tâches lumineuses uniquement

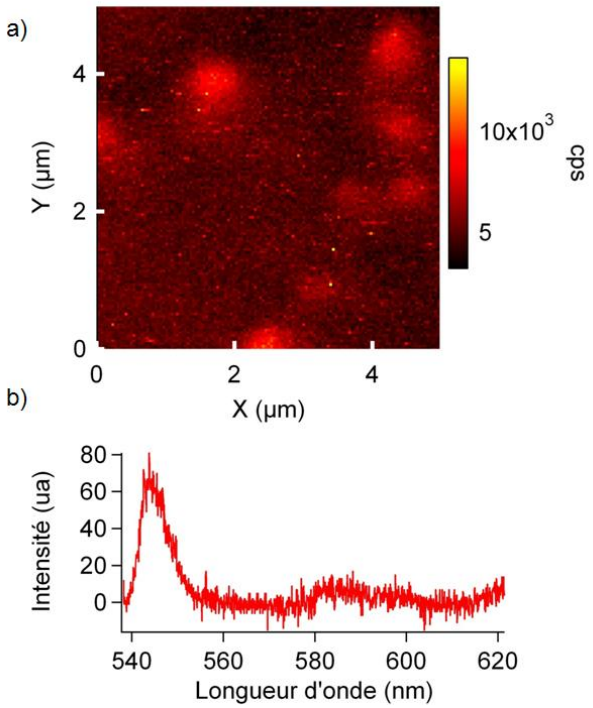

FIG. 1.12 – **a)** Image confocale d'agrégats de Gd_2O_3 :Tb^{3+} déposés sur une lame en silice pure. Echantillon avec une épaisseur équivalente de 0.01 Å. Image de 5×5 μm^2, 128×128 px^2 (px : pixel), temps d'intégration : 50 ms, densité d'excitation : 3.6 $MW.cm^{-2}$. signal filtré entre 542 et 622 nm. **b)** Spectre de l'ion terbium que l'on retrouve sur la quasi-totalité de l'échantillon. Intégration : 60s.

limitées par la diffraction avec un signal de quelques milliers de coups par seconde (kcps) et par pixel. Ceci est une indication que nous aurions observé des objets uniques. Cependant, après avoir réalisé des acquisitions de spectres en différents points des différents échantillons, que ce soit sur les tâches lumineuses ou dans des zones qui semblaient sans particules, nous avons observé à chaque fois le spectre qui est présenté sur la figure 1.12 b). Sur ce spectre, nous retrouvons deux raies d'émission du terbium qui sont les raies à 544 nm (transition $^7F_5$) et 585 nm (transition $^7F_4$). Il existe deux autres raies que nous n'avons pas étudiées durant les acquisitions de spectres : 489 nm (transition $^7F_6$) et 621 nm (transition $^7F_3$).

Après avoir mené une étude systématique sur de nombreux échantillons possédant différentes épaisseurs de dépôt, nous sommes arrivés à la conclusion que les spots observés étaient des agrégats de particules et que le reste de l'échantillon était recouvert par un tapis de particules de Gd_2O_3. Il faut noter ici que les signaux optiques collectés sont seulement de l'ordre de quelques kilo-coups par seconde et par pixel, alors que les densités d'excitation étaient énormes, de l'ordre de quelques $MW.cm^{-2}$. Lorsque nous avons tenté d'imager des échantillons beaucoup plus dilués, il a été impossible d'obtenir un signal optique en provenance des ions terbium, la fluorescence de ceux-ci étant beaucoup trop faible malgré le taux de dopage. Ceci est dû à la longue durée de vie des niveaux excités de l'ion terbium.

Bien que ce type de particules remplisse une bonne partie du cahier des charges fixé, à savoir, des raies d'émission dans le visible, une très petite taille et une très bonne photostabilité, la trop faible intensité de la fluorescence nous empêche de travailler avec une particule unique et donc d'envisager la réalisation d'une sonde active basée sur un agrégat de Gd_2O_3 :Tb^{3+}.

1.3.2 Nanoparticules semi-conductrices : InP/ZnS

Le second système étudié concerne des particules semi-conductrices d'InP/-ZnS. Ces nano-objets se présentent sous la forme d'un édifice coeur-coquille recouvert de ligands organiques. Comme discuté précédemment, un autre type de particules semi-conductrices a été utilisé au laboratoire avec un certain succès : (CdSe/ZnSe) [23, 24, 25, 26]. Les principes généraux sur l'émission de lumière des systèmes coeur-coquille semi-conducteurs qui vont être présentés plus loin s'appliquent aussi à ces premières particules. Ces objets luminescents sont synthétisés en solution par voie chimique par P. Reiss au laboratoire INAC du CEA de Grenoble, et une fois dispersés en solution,

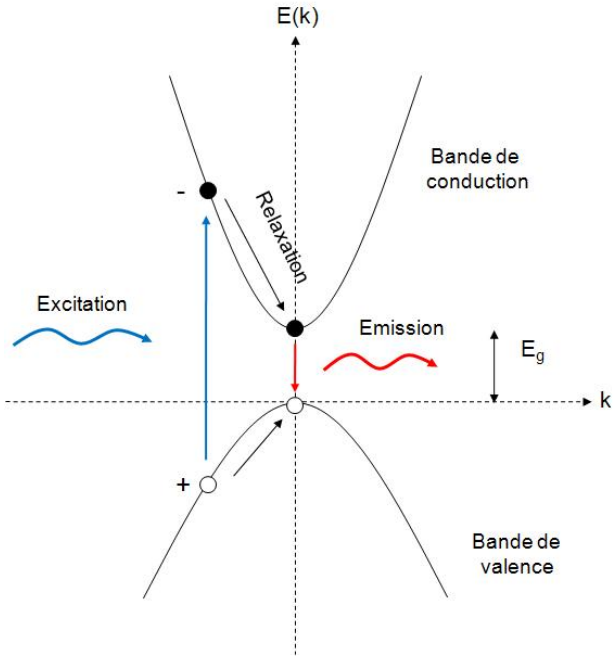

FIG. 1.13 – Schéma de la structure énergétique d'un semiconducteur massif à proximité de la bande interdite d'énergie E_g.

affichent une taille inférieure à 10 nm (la référence [32] permettra au lecteur d'avoir une idée sur les méthodes de fabrication de tels systèmes). Pour ce type de matériau semi-conducteur, la luminescence ne provient pas des transitions électroniques entre orbitales atomiques d'ions insérés dans une matrice, mais de recombinaisons de paires électrons-trous créées dans la matrice elle-même : les excitons.

Comme dans le cas des sesquioxydes de terres rares attardons nous un instant sur le mécanisme responsable de l'émission de lumière. La structure cristallographique ne sera pas discutée ici car son rôle est moins crucial que dans le cas des sesquioxydes.

Lorsque l'on parle d'un matériau semiconducteur cristallin, il faut avoir à l'esprit que les niveaux d'énergie que peuvent occuper les électrons se présentent sous la forme de bandes [33, 34]. Comme le montre la figure 1.13, c'est lorsqu'un électron de la bande de valence transite vers la bande de conduction, grâce à une excitation lumineuse $E>E_{gap}$ (où E_{gap} est la largeur de la bande interdite), qu'il y a création d'une paire électron-trou : l'exciton. Le trou provient de l'emplacement libre que l'électron a laissé en passant

dans la bande conduction. Ce trou, contrairement à l'électron, se comporte comme une charge positive et l'interaction qui régit leur comportement est coulombienne. Cet exciton se recombine après un certain temps en émettant un photon avec une durée de vie qui est typiquement de l'ordre de la nanoseconde. Plus précisèment, avant que cette recombinaison ait lieu, l'électron et le trou relaxent le long de leurs bandes respectives par l'intermédiaire de phonons jusqu'à atteindre l'état de plus basse énergie de la bande conduction pour l'électron et respectivement l'état de plus haute énergie de la bande de valence pour le trou. Cette relaxation non-radiative est extrêmement rapide (de l'ordre de la picoseconde). Au final, le photon émis à une énergie légèrement inférieure à E_{gap} car l'interaction électrostatique entre le trou et l'électron est stabilisante et abaisse l'énergie de l'exciton.

La relation de dispersion de l'exciton dans un matériau semi-conducteur massif s'écrit :

$$E_n^{3D}(\mathbf{k}) = E_{gap} - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 |k|^2}{2M} \tag{1.21}$$

où $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ est le vecteur d'onde de la paire électron-trou, $M = m_e^* + m_h^*$ la masse totale (à partir des masses effectives de l'électron m_e^* et du trou m_h^*), et R_y^* son énergie de Rydberg effective. Dans cette équation, nous voyons apparaître l'énergie du gap du semiconducteur, l'énergie de liaison de l'exciton qui correspond au second terme, et l'énergie cinétique de ce dernier représentée par le troisième terme. Au final, les niveaux d'énergie de l'exciton, dans un semiconducteur massif, prennent la forme de sous-bandes comprises dans la bande interdite.

Si nous contraignons le système en réduisant sa taille à des échelles proches du rayon de Bohr a_B (distance séparant le trou de l'électron) comme dans le cas d'une nanoparticule, nous observons un changement sur la structure des niveaux d'énergie. En effet, les porteurs de charge sont confinés dans toutes les directions de l'espace. Cela se traduit par des niveaux d'énergie discrets de l'exciton qui peuvent s'écrire d'une manière générale :

$$E_{n,m,l}^{0D} = E_{gap} + E_{n,m,l}^{conf} \tag{1.22}$$

où n, m, l sont les indices se rapportant aux trois directions selon lesquelles le système est contraint (confiné). Le dernier terme de l'équation, qui représente l'énergie liée au confinement, dépend de la géométrie du système considéré. Pour des nanoparticules sphériques de quelques nanomètres, il faut considérer deux situations limites dans lesquelles les niveaux d'énergie

de l'exciton ne sont pas les mêmes : le confinement faible et le confinement fort. Le type de confinement dépend de la taille de la particule par rapport au rayon de Bohr. Cette idée a été suggérée par Efros en 1982 [35].

- confinement faible (a>>a$_B$)

Dans ce régime particulier, ce sont les interactions électrostatiques entre l'électron et le trou qui sont prédominantes par rapport aux effets quantiques dus au confinement. Pour obtenir les niveaux d'énergie de l'exciton dans ce type de système, il faut remplacer dans l'équation 1.21 le terme correspondant à l'énergie cinétique par un terme quantifiant l'énergie d'une particule chargée dans une boîte sphérique. Nous obtenons alors :

$$E_{n,m,l} = E_{gap} - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2Ma^2} \tag{1.23}$$

où $\chi_{m,l}^2$ expriment les différents zéros de la fonctions de Bessel sphérique d'ordre l. Il est possible à partir de cette équation de déduire l'énergie minimale (E_{gap}^{min}) qu'il faut fournir au système pour créer un exciton :

$$E_{gap}^{min} = E_{gap} + \frac{\mu}{M}\left(\frac{\pi a_B}{a}\right)^2 R_y^* \tag{1.24}$$

où μ est la masse réduite du système électron-trou. Cette dernière équation met en avant la dépendence de cette énergie vis à vis de la taille de la particule. On voit notamment que plus cette particule est petite, plus la taille de la bande interdite est grande. Il est donc possible lors de la synthèse de nanoparticules de "choisir" la longueur d'onde d'émission en fonction de la taille.

- confinement fort (a<<a$_B$)

Contrairement au cas précédant, ici ce sont les effets dus au confinement qui sont les plus forts. On peut donc considérer en première approximation que le trou et l'électron se comportent comme deux particules indépendantes possédant des masses effectives (m_h^*, m_e^*). Les niveaux d'énergie du système s'écrivent donc :

$$E_{m,l} = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2m_h^* a^2} = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2\mu a^2} \tag{1.25}$$

Comme nous sommes en train de discuter d'un objet dont les dimensions sont plus petites que le rayon de Bohr de l'exciton, les deux charges (de signes opposés) se trouvent confinées et on ne peut pas complètement négliger l'interaction électrostatique, qui agit comme une perturbation sur le système.

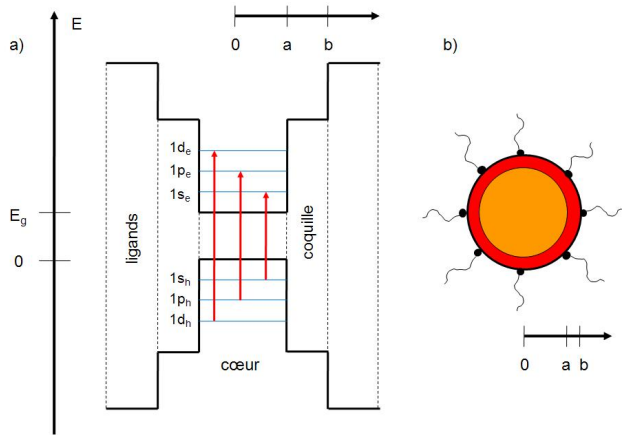

FIG. 1.14 – Nanocristaux semiconducteurs. **a)** Schéma des niveaux d'énergie dans un système coeur-coquille en confinement fort. Dans ce cas, les effets quantiques sont prédominants par rapport à l'interaction électrostatique de la paire électron-trou. **b)** Représentation schématique du système coeur-coquille, où la coquille possède une bande interdite plus grande que le coeur. L'ensemble est recouvert de ligands organiques.

Le but ici n'est pas de développer en détail l'expression des niveaux d'énergie, mais plutôt de faire sentir au lecteur à quel point la taille des particules joue sur les propriétés d'émission de ces dernières. Vu la taille des particules d'InP/ZnS (inférieure à 10 nm), nous nous trouvons plutôt dans un régime de confinement fort.

Nous allons préciser pourquoi le rôle de la coquille semi-conductrice est important. Les travaux menés ces dernières années ont montré que les particules semi-conductrices voient leur émission de lumière présenter un caractère intermittent [36]. Ceci vient de la nature des recombinaisons des paires électrons-trous qui ne se fait pas systématiquement sous la forme d'un photon. A ce stade là, le mécanisme exact conduisant au clignotement n'est toujours pas clairement élucidé dans les détails. Cependant, Kuno *et al* [37, 38] ont récemment présenté un modèle du clignotement basé sur le fait que si le cristal se retrouve chargé, les interactions coulombiennes deviennent prépondérantes et chaque nouvelle recombinaison d'un exciton se transforme en énergie non radiative en transférant de l'énergie cinétique à une charge. Donc, ce modèle avance que le cristal chargé voit la recombinaison de ses excitons se faire par effet Auger. Le cristal redevient luminescent quand il est de nouveau neutre. Ce modèle explique aussi la façon dont le nanocristal se retrouve ionisé : une charge de la matrice se retrouve piégée sur un défaut par effet tunnel. Dans

ce modèle, les défauts sont repartis statistiquement autour du nanocristal. Comme on peut le voir sur la figure 1.14 a) et b), la coquille qui possède un gap plus élevé que le coeur sert à confiner les charges dans ce dernier, et à isoler celles-ci des défauts présents en surface.

Le processus menant à l'émission de lumière venant d'être éclairci, nous allons nous focaliser sur l'étude des propriétés optiques de ces nanocristaux. Les particules, synthétisées par voie chimique, sont en suspension dans un solvant (toluène). Pour préparer les échantillons, les nanocristaux ont été dispersés directement sur des lames en silice pure par "spin coating". En jouant sur la concentration des solutions utilisées, il a été possible d'obtenir des échantillons avec de faibles concentrations, sur lesquels on pouvait observer des nanocristaux monodispersés une fois le solvant évaporé. Les meilleures conditions de travail ont été obtenues avec un nanocristal par μm^2. Des images en microscopie confocale ont été acquises sur des échantillons successifs sur lesquels les particules semi-conductrices variaient quelque peu soit par la taille, soit par l'épaisseur de la coquille. Ces petites modifications d'un échantillon à l'autre avaient pour but de trouver la meilleure configuration en terme de photostabilité. Elles ont aussi entraîné une modification du rendement quantique des particules, passant de 50-60% pour les plus petites à 35% pour les plus grosses (avec une durée de vie de l'exciton de plusieurs nanosecondes). L'excitation a été faite avec une lumière incidente à 458 nm, et afin d'éviter un blanchiment trop rapide des particules par photo-oxidation [39], cette excitation étant la plus faible possible (quelques μW en entrée du microscope), les différents échantillons ont été placés sous flux d'argon.

La figure 1.15 a) présente une image confocale de 2×2 μm^2 d'une particule unique d'InP/ZnS. Il est important de préciser ici que la tache d'excitation du mode confocal balaie la surface ligne par ligne de la droite vers la gauche, l'image étant lancée lorsque cette tache se trouve en haut à droite de la zone sélectionnée. Cette image est caractéristique de toutes celles que nous avons obtenues sur les différents échantillons, à savoir une variation de l'intensité lumineuse émise par la particule d'un pixel à l'autre, mais aussi une disparition de cette émission de lumière lorsque la particule est restée sous le faisceau d'excitation trop longtemps. Ces deux comportements sont la manifestation des deux phénomènes physiques que sont le clignotement et le blanchiment. Concernant ce dernier phénomène, en observant des traces temporelles (acquisition de l'intensité lumineuse au cours du temps en un même point comme nous le montre la figure 1.16), il est possible d'estimer la durée de vie de ces particules allant de plusieurs dizaines de secondes à quelques centaines dans le meilleur des cas, ce qui est relativement court. L'étude statistique de ce

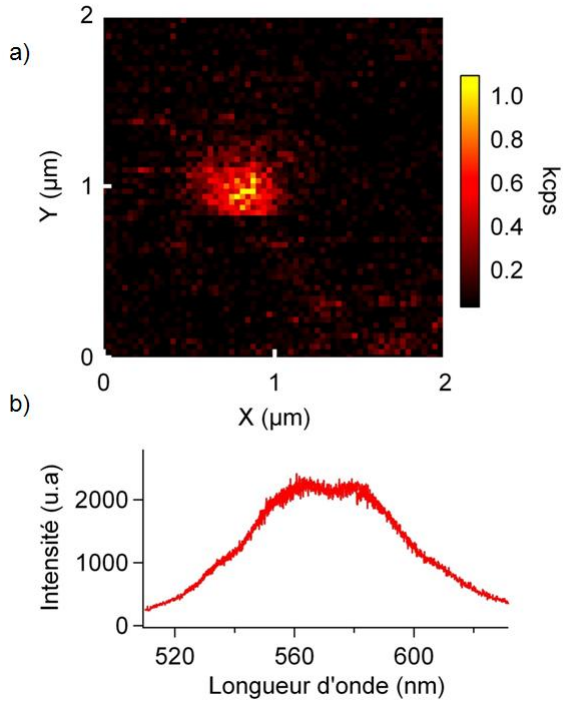

FIG. 1.15 – **a)** Image confocale d'une particule d'InP/ZnS déposée sur une lame en silice pure. Image de 2×2 μm^2, 64×64 px^2, temps d'intégration : 20 ms, puissance en entrée du microscope : 10 μW ce qui correspond en termes de densité d'excitation à quelques $kW.cm^{-2}$. Le signal est filtré entre 500 et 590 nm. Nous pouvons distinguer des variations d'intensité de la fluorescence dûe au clignotement, et un arrêt définitif de l'émission à cause du blanchiment de la particule. **b)** Spectre pris sur un ensemble de particules. La dispersion en taille explique la largeur à mi-hauteur du spectre. La transmission du filtre est responsable de la structuration du spectre. Intégration : 180 s.

clignotement permet aussi d'avoir une information sur les mécanismes à son origine [40]. On s'aperçoit donc que malgré l'adjonction d'une coquille de plus grande bande interdite dans le but de confiner les charges, la photostabilité n'est pas encore suffisante.

Une étude sur des particules possédant des coquilles plus ou moins épaisse a été réalisée, mais là encore aucune configuration n'a permis de supprimer les deux phénomènes dégradant la stabilité de l'émission. Bien que ce candidat remplisse une bonne partie du cahier des charges fixé (émission dans le visible avec une grande intensité comme le montre la figure 1.15 b), très petite taille), le fait que l'émission de lumière soit soumise à un clignotement, et qu'elle soit stoppée par le blanchiment, rend au jour d'aujourd'hui quasiment impossible l'utilisation d'une particule semi-conductrice unique pour la réalisation d'une sonde active. Les travaux réalisés précédemment dans le laboratoire sur CdSe/ZnSe avaient abouti à la même conclusion. Il faut toutefois nuancer ces propos. Une expérience récente vient de montrer qu'il est possible de supprimer le clignotement de ces systèmes coeur-coquille semiconducteurs [41]. Le problème du blanchiment est toujours présent, mais les constantes améliorations au niveau de la photostabilité ouvrent des perspectives intéressantes.

La recherche et la caractérisation de nano-objets fluorescents répondant à tous les critères fixés a été une contribution importante à ce travail de thèse. Ces deux exemples montrent que cette étape n'a pas été si évidente. Elle a toutefois permis de faire ressortir deux types de particules fluorescentes que sont les nanodiamants contenant des centres colorés (NV) et le YAG dopé au cérium. Ces deux candidats à la réalisation d'une sonde active seront présentés respectivement dans les chapitre 3 et 4.

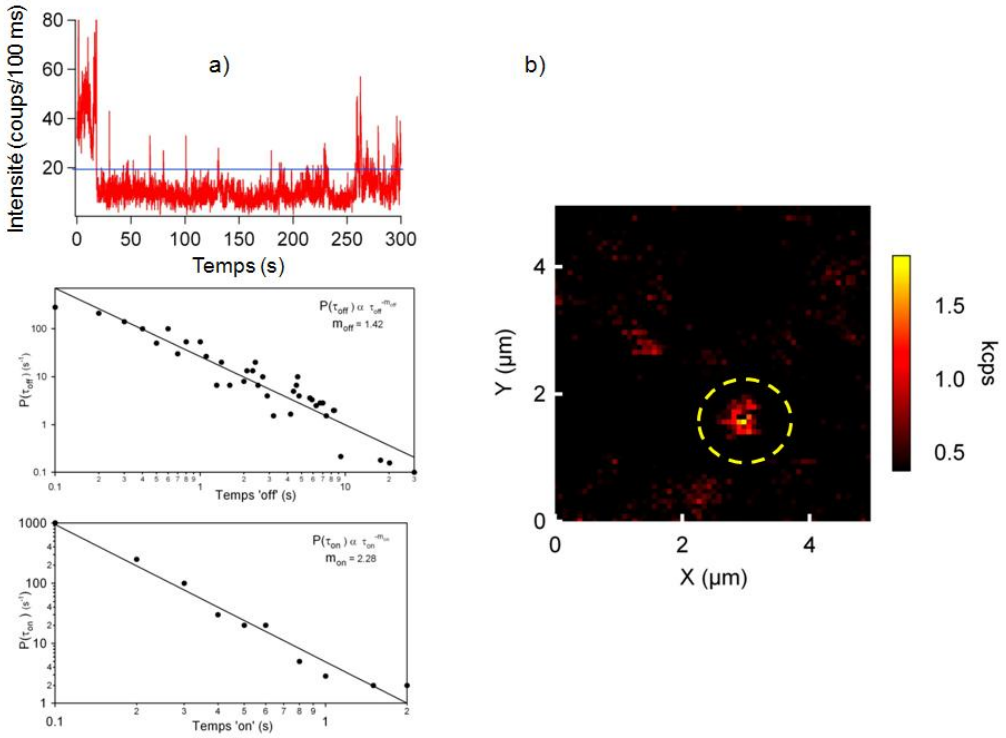

FIG. 1.16 – **a)** Trace temporelle prise sur l'objet mis en évidence sur l'image de droite. Temps d'intégration de 100 ms par point. Cette trace est accompagnée de la statistique pour les temps *on* et les temps *off*. Elle correspond à la probabilité d'observer un temps *on* ou un temps *off* d'une certaine durée. **b)** Image confocale d'une particule d'InP/ZnS déposée sur une lame en silice pure. Image de 5×5 μm^2, 64×64 px^2, temps d'intégration : 20 ms, puissance en entrée du microscope : 100 μW. Un filtre passe-haut à 532 nm a été utilisé. Les particules de cet échantillon étaient noyées dans une couche de PMMA pour les protéger de la photo-oxydation.

Chapitre 2

Dispositif expérimental.

Sommaire

2.1 Les pointes optiques 50
2.1.1 La fibre optique 50
2.1.2 Attaque chimique des fibres optiques 52
2.1.3 Dépôt sur pointe par évaporation 56
2.2 Le montage optique et le microscope confocal . 60
2.2.1 Partie optique du dispositif expérimental 61
2.2.2 Le microscope confocal 64
2.2.3 Efficacité de collection du microscope 67
2.3 Les différents modes NSOM 69
2.3.1 Le diapason et l'électronique 69
2.3.2 NSOM en transmission 75
2.3.3 Excitation-collection par la pointe 76
2.3.4 Excitation champ large, collection par la pointe . . 78
2.4 Le montage de corrélation de photons 81

Ce chapitre a pour but de présenter le microscope et le matériel avec lequel toutes les mesures de cette thèse ont été réalisées. En effet, avant de vouloir mettre en place des expériences complexes impliquant une sonde active, il est nécessaire d'avoir une base saine : un microscope NSOM/confocal performant permettant de travailler avec de très faibles intensités lumineuses. N'oublions pas que les dimensions des systèmes étudiés sont nanométriques et que les signaux lumineux sont très faibles, de l'ordre de quelques milliers à quelques dizaines de milliers de photons détectés par seconde. De plus ce microscope se doit d'être accompagné d'instruments de mesure rendant possible la caractérisation complète d'un grand nombre d'échantillons. Ces instruments de mesure sont des photodiodes à avalanche, un spectromètre

ainsi qu'un module de corrélation de photons. Ces différents matériels vont être présentés ici. Un autre point clé qui va être abordé en début de chapitre est la réalisation des pointes optiques et leur caractérisation. Ce savoir faire est maîtrisé depuis plusieurs années au laboratoire, et cette compétence permet de mettre au point avec une grande réactivité le type de pointe le mieux adapté à l'échantillon à observer.

2.1 Les pointes optiques

Dans le cas de la microscopie NSOM à ouverture, la plupart du temps, la pointe est une fibre optique dont on a modifié une des extrémités. Nous allons présenter ici rapidement les propriétés d'une fibre optique à saut d'indice comme celles que nous avons utilisées.

2.1.1 La fibre optique

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.1, une fibre optique à saut d'indice est constituée de trois zones cylindriques concentriques assurant chacune un rôle spécifique (l'exemple de la fibre à gradient d'indice ne sera pas détaillé ici). La partie centrale d'indice optique n_1, appelée coeur, sert de guide d'onde pour la lumière. La partie entourant le coeur d'indice optique n_2, appelée manteau optique ("cladding"), sert à confiner la lumière dans le coeur. Ces deux constituants de la fibre optique sont en silice (SiO_2). Il existe une différence d'indice optique entre le coeur et le manteau ($n_1 > n_2$) qui permet le guidage de la lumière dans le coeur par réflexion totale interne à l'interface coeur-manteau. Ce saut d'indice est généré par la présence de dopants dans le "cladding", et notamment de bore [42]. Enfin, la partie extérieure de la fibre optique est une gaine plastique qui assure la protection et la flexibilité de la fibre. Plus précisément, cette gaine est en acrylate.

Si l'on se réfère à nouveau à la figure 2.1, nous pouvons observer que la lumière sort de la fibre sous un certain angle θ_{lim}. Ceci détermine l'ouverture numérique (NA) :

$$NA = n_0 \sin\theta_{lim} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \tag{2.1}$$

où n_0 est l'indice optique du milieu dans lequel la fibre se trouve et θ_{lim} est l'angle limite décrivant le cône d'émission centré sur l'axe de la fibre. Si l'on renverse le système, il est possible d'injecter et de guider de la lumière par réflexion dans la fibre si celle-ci est focalisée de manière à se trouver dans

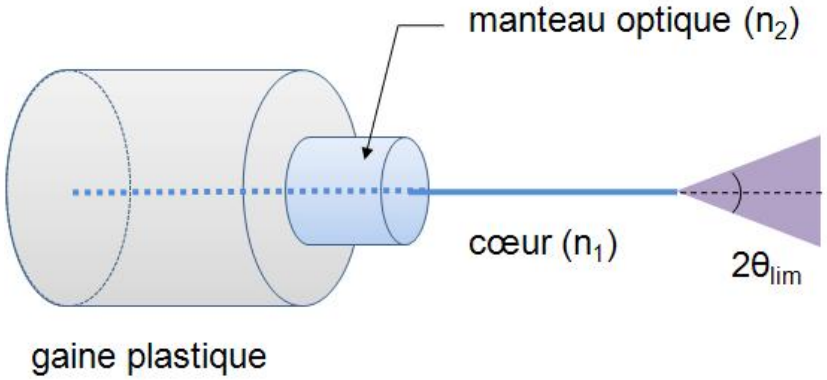

FIG. 2.1 – La fibre optique à saut d'indice avec ses différents éléments. Nous pouvons distinguer tout d'abord le coeur dans lequel la lumière se propage. Celui-ci est entouré du manteau optique qui possède un indice optique plus faible que celui du coeur $n_2<n_1$. Enfin, l'ensemble est recouvert d'une gaine en plastique.

ce cône.

Ce type de fibre peut se comporter de deux façons avec la lumière. Soit le guide d'onde supporte plusieurs modes. Nous parlons alors de fibres multimodes. Soit un seul mode se propage et l'on parle alors de fibre monomode. La distinction entre ces deux catégories dépend d'un paramètre appelé la fréquence normalisée :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} r \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \tag{2.2}$$

avec λ la longueur d'onde considérée, r le rayon du coeur. La valeur limite à partir de laquelle la fibre passe d'un régime à l'autre est V=2.405. En effet, cette valeur correspond au premier zéro de la fonction de Bessel : $J_0(x)=0$ avec x=2.405. En dessous de cette valeur, la fibre est dite monomode, et seul le mode fondamental LP_{01} (ayant une distribution d'intensité gaussienne) se propage le long de l'axe. Ces fibres monomodes sont conçues pour travailler à une longueur d'onde spécifique λ_c, avec tout de même une certaine largeur spectrale à l'intérieur de laquelle les propriétés de guidage sont conservées. Par contre, si l'on injecte de la lumière avec une longueur d'onde beaucoup plus grande que λ_c, le mode fondamental se propage toujours mais une partie de l'intensité du mode gaussien est perdue dans le manteau.

Dans le cas des fibres multimodes, plusieurs modes, d'ordre supérieur au

fondamental, sont autorisés dans la fibre. Il est possible de retrouver cette configuration si l'on injecte dans une fibre monomode une longueur d'onde plus petite que λ_c. Dans ce cas, on a V > 2.405. Pour connaître le nombre de modes se propageant dans la fibre, la formule suivante est une bonne approximation :

$$M \simeq \frac{V^2}{2} \tag{2.3}$$

Cette approximation n'est valable que pour V grand. Plus l'écart d'indice $\Delta n = n_1 - n_2$ est faible, plus juste est cette expression.

2.1.2 Attaque chimique des fibres optiques

La fabrication des pointes optiques pour la microscopie NSOM, à partir de fibres optiques, est une compétence clé que nous possédons au laboratoire. Comme cela va être présenté dans cette partie, des techniques aussi variées et complexes que l'attaque chimique, le dépôt de couches minces ou encore la caractérisation optique des pointes sont maîtrisées au sein de notre groupe. Ceci permet d'envisager tout type d'expériences de NSOM en adaptant les caractéristiques de la pointe en fonction des contraintes de l'expérience. Il existe deux techniques assez répandues pour la fabrication des pointes, l'étirage séquentiel à chaud (fusion-étirage) qui ne sera pas traité dans ce manuscrit (le lecteur pourra trouver des informations relatives à cette technique dans les références suivantes [13, 43, 44]), et une méthode chimique qui est celle utilisée au laboratoire et qui a été développée au cours de la thèse de N. Chevalier [24]. Nous allons détailler cette dernière méthode.

Cette méthode de fabrication de pointes repose sur un principe simple qui est illustré par la figure 2.2. Lorsqu'un objet est plongé dans un liquide, ce dernier a tendance à remonter le long des parois de l'objet, formant ainsi un ménisque dont les dimensions dépendent de la forme de l'objet immergé. D'une manière générale, plus l'objet est petit, plus le ménisque l'est aussi. C'est ce dernier point qui est la base de la technique de gravure des fibres optiques par l'acide fluorhydrique (HF). La réaction chimique à l'origine de la gravure est présentée dans l'équation 2.4 [45]. Comme on peut le constater sur la figure 2.2, lorsque l'acide par l'intermédiaire du ménisque commence à attaquer la silice, le diamètre de la fibre optique diminue. Ceci a pour conséquence de réduire la taille du ménisque. De proche en proche, la fibre optique en train d'être gravée prend une forme conique très effilée comme le montre la figure 2.3 avec des clichés de microscopie électronique à balayage

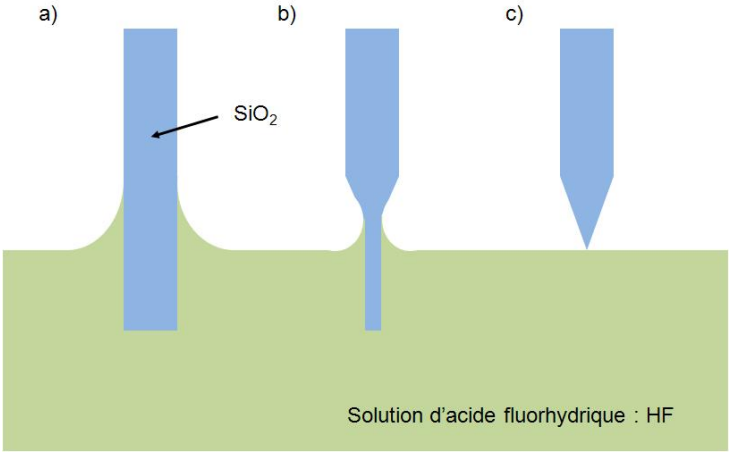

FIG. 2.2 – Schéma de l'attaque chimique d'une fibre en silice pure par de l'acide fluorhydrique. **a)** lorsque la fibre est plongée dans le bain d'acide, un ménisque se forme et attaque celle-ci. **b)** Durant la gravure, la fibre commence à s'amincir induisant un ménisque plus petit qui est lui même responsable d'une attaque plus locale. **c)** Au final, cette méthode permet d'obtenir des pointes très effilées.

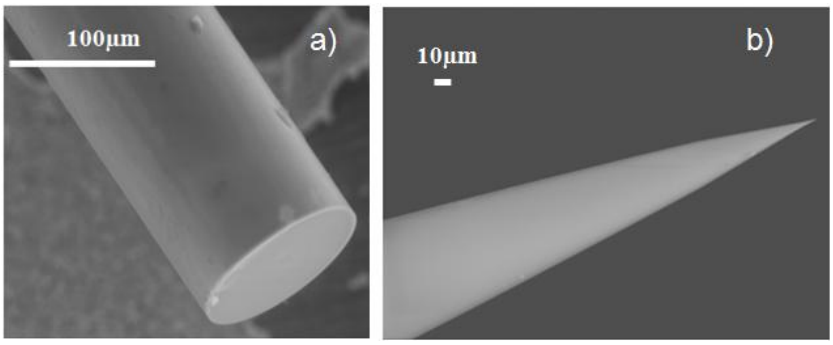

FIG. 2.3 – **a)** Cliché MEB d'une fibre optique en silice avant l'attaque par HF. **b)** Image MEB d'une pointe après une attaque simple. Le rayon de courbure à l'apex de ce genre de pointe est d'environ 30 nm. On peut noter ici la difficulté d'imager des pointes isolantes en microscopie électronique. Des effets de charge apparaissent et ont tendance à déformer l'image et à entrainer des dérives.

(MEB ou SEM : *scanning electron microscopy*) de la fibre avant l'attaque (a) et après l'attaque dans le bain de HF (b).

$$SiO_2(s) \ + \ 6HF(l\ ) \rightarrow \ 2H_2O(l) \ + \ H_2SiF_6(aq) \tag{2.4}$$

Le principal inconvénient d'une attaque simple comme elle vient d'être décrite est la difficulté pour obtenir une pointe réellement conique et possédant un bon état de surface en terme de rugosité. Cela vient du fait que la réaction chimique en question est très sensible à l'environnement (température, vibrations,...). Ceci a pour conséquence lors de la métallisation (qui sera abordée dans la partie suivante) de produire des pointes dont l'ouverture sub-longueur d'onde est assez mal contrôlée. Ce problème de reproductibilité est un inconvénient majeur pour les expériences de champ proche optique.

La solution a été proposée à la même époque par deux groupes, ceux de Stöckle *et al* [46] et de Lambelet *et al* [47]. La méthode est la même que pour une attaque simple, mais cette fois-ci la gaine plastique de la fibre est maintenue en place. Cette méthode, denommée "tube etching", permet au ménisque de remonter le long de cette gaine durant l'attaque, et ainsi d'assurer une gravure qui possède une parfaite symétrie cylindrique. Cette technique permet d'avoir des pointes dont l'apex se trouve sur l'axe de révolution, mais aussi d'avoir un état de surface bien meilleur. Voici le mode opératoire mis au point dans le laboratoire pour la réalisation de l'attaque par "tube etching" :

- Dans un premier temps, la solution de HF est mise en place. On verse 16 mL d'huile de silicone dans le bécher qui servira à l'attaque des fibres. On peut noter ici que le bécher en question n'est évidemment pas en verre, mais en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Par la suite, 50 mL de HF à 40% en volume (solution aqueuse) sont ajoutés à l'huile de silicone. Cette dernière vient se mettre en surface de l'acide, et empêche ainsi une évaporation trop rapide de l'acide. La solution s'en retrouve plus stable, et surtout cette couche protège la fibre des vapeurs d'acide et ainsi garantit que l'attaque se situe bien à son extrémité. Afin d'assurer une bonne thermalisation de la solution, celle-ci est laissée au repos 30 minutes

- Une mesure de l'épaisseur de la couche d'huile est réalisée dans un second temps. La façon de procéder est la suivante : l'épaisseur de cette couche d'huile étant d'environ une dizaine de mm, un bout de fibre est dénudé sur une longueur légèrement supérieure (15 mm par exemple). Puis cette fibre est introduite perpendiculairement à la surface dans la solution jusqu'à ce que la partie où se trouve la gaine plastique entre en contact avec la couche

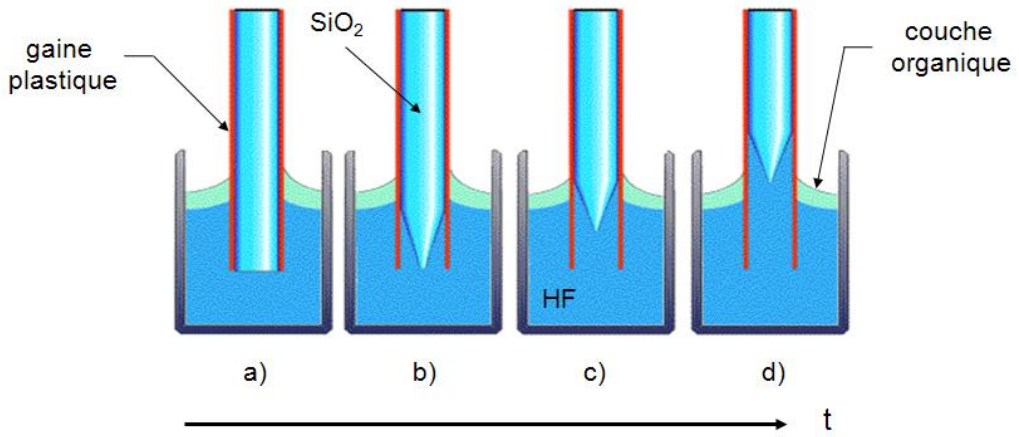

FIG. 2.4 – Schéma de principe décrivant la formation d'une pointe par "tube etching" avec une gaine plastique imperméable à l'HF [43].

d'huile. On voit donc que seule la partie dans l'acide est attaquée. On laisse la réaction se faire pendant environ une heure et demie, puis l'on retire la fibre. Celle-ci est nettoyée ensuite à l'eau distillée. Il suffit de mesurer la longueur de fibre restante pour connaître l'épaisseur d'huile.

- La dernière étape est l'attaque simultanée de plusieurs fibres par "tube etching". Pour se faire, la fibre est clivée à son extrémité au plus près de la gaine en plastique. On laisse 5 mm de gaine, puis de nouveau la fibre est dénudée sur 10 mm. Une fois cette étape réalisée, on vient placer perpendiculairement à la surface les fibres jusqu'à ce que leurs extrémités viennent au contact de la face supérieure de la couche d'huile. Ensuite, ces fibres sont plongées dans la solution à une profondeur équivalente à l'épaisseur d'huile. L'extrémité des pointes est alors juste en contact avec le bain d'acide. Ainsi que décrit plus haut, et comme représenté sur la figure 2.4, l'acide remonte par capillarité le long des parois de la gaine, donnant ainsi au final une pointe très effilée, parfaitement centrée et avec un état de surface correct. La durée d'une attaque chimique de ce type est de deux heures.

- Les pointes sont ensuite rincées à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide.

- Le tronçon de gaine plastique ayant servie au "tube etching" est éliminé par trempage des pointes dans de l'acétone. Si ce premier trempage n'est pas suffisant, les pointes peuvent être ensuite trempées dans du toluène.

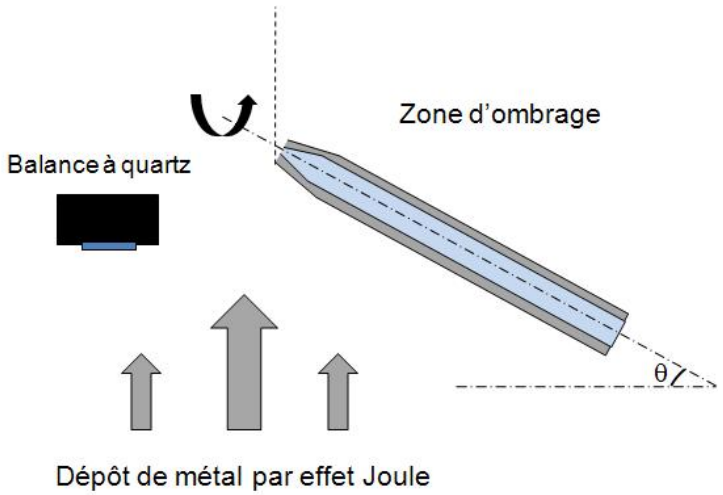

FIG. 2.5 – Principe du dépôt d'un manteau métallique sur une pointe : celle-ci est mise en rotation sur elle-même. Un flux de matériau arrive par le bas et vient se déposer sur la pointe. Selon si elle est inclinée avec un certain angle ou non, il est possible d'obtenir soit une pointe complètement recouverte, soit une ouverture à l'apex par effet d'ombrage. La quantité de matière déposée est contrôlée par une balance à quartz.

2.1.3 Dépôt sur pointe par évaporation

Grâce au "tube etching", il est possible d'obtenir d'excellentes pointes en termes de rayon de courbure. Cependant, la lumière n'est pas du tout confinée dans une région de l'espace. C'est pourtant la condition indispensable pour avoir une source d'ondes évanescentes de petites dimensions. Pour corriger cela, il faut venir déposer un manteau métallique sur la pointe afin de ne laisser qu'une très petite ouverture à son apex.

Dans un premier temps, le dépôt de métal se fait par évaporation thermique d'une cible dans un bâti (figure 2.5) sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Les cibles de différents matériaux sont placées dans des creusets sous l'objet sur lequel on souhaite réaliser un dépôt. Ces cibles sont chauffées par effet Joule jusqu'à ce qu'elles soient portées à leur température d'ébullition. A partir de là, les matériaux sous forme gazeuse viennent se déposer sur l'objet souhaité, en l'occurrence des pointes optiques. Dans le même temps, les pointes montées sur un barillet sont mises en rotation autour de l'axe de celui-ci. Cette méthode permet de déposer uniformément le matériau souhaité sur la totalité de la pointe, avec une vitesse de rotation de 60 tr.min^{-1}. Enfin, l'épaisseur du dépôt est contrôlée par l'intermédiaire d'une balance à

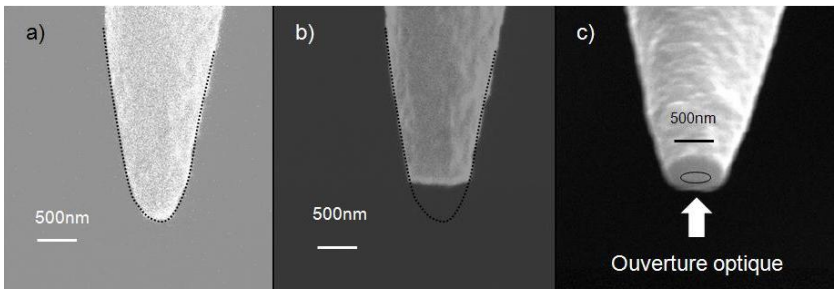

FIG. 2.6 – **a)** Image latérale en faisceau d'électrons (MEB) d'une pointe optique dont l'extrémité est totalement obstruée par le dépôt métallique. **b)** Image identique à la précédente après découpe au FIB de l'apex de la pointe dans le but de dégager une ouverture la plus petite possible. **c)** Image de cette même pointe, toujours en faisceau d'électrons avec une inclinaison de la pointe de manière à pouvoir observer l'ouverture. Celle-ci, indiquée par le cercle noir, a une taille d'environ 300 nm.

quartz.

L'inconvénient d'un dépôt réalisé de la sorte est qu'il obstrue complètement l'apex de la pointe. Il faut ensuite pouvoir y réaliser une ouverture nanométrique. Une façon de faire repose sur l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (FIB) pour venir "découper" l'extrémité de la pointe et donc faire apparaître la silice. La figure 2.6 présente les clichés sur lesquels on voit les trois étapes permettant d'obtenir l'ouverture : a) tout d'abord la pointe est imagée avec le faisceau d'électrons (MEB) à 90°, b) la zone choisie est abrasée par le faisceau d'ions, c) la pointe est inclinée et est à nouveau imagée au faisceau d'électron pour observer l'ouverture. Le problème de cette méthode est sa complexité de mise en place, qui interdit de traiter de façon répétée plusieurs pointes.

Au cours de précédentes thèses effectuées au sein du laboratoire, une méthode de métallisation par ombrage a été mise au point. Le principe est celui présenté par la figure 2.5. Comme dans le cas de la métallisation complète, la pointe est mise en rotation devant les vapeurs du matériau que l'on souhaite déposer. Mais dans le cas présent, les pointes sont inclinées avec un certain angle et ceci permet d'isoler une zone à l'apex qui n'est jamais sous le flux de métal par effet d'ombrage. Cette méthode ne fonctionne qu'avec les pointes présentant une sorte de méplat à leur extrémité (comme par exemple les pointes réalisées par fusion-étirage), et non avec des pointes aussi pointues que celles attaquées chimiquement. Pour corriger ceci, nos pointes sont

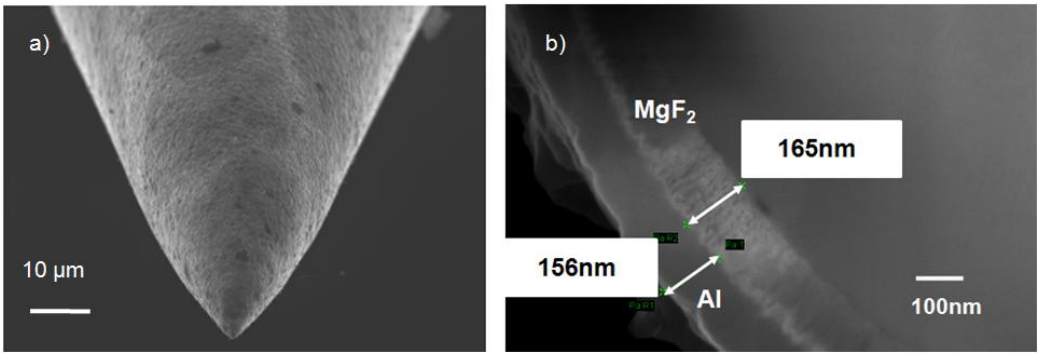

FIG. 2.7 – **a)** Image d'une pointe optique dont l'ouverture à été réalisée après épaississement au MgF_2, et métallisation à l'aluminium. Les images MEB réalisées sur ce type de pointes sont grandement facilitées par l'évacuation des charges par le manteau métallique, contrairement à une pointe en silice non recouverte. **b)** Image MEB d'une coupe faite dans une pointe préparée de la même façon qu'en a). Il est possible de discerner et de mesurer les épaisseurs des couches des différents constituants : coeur en silice, couche de MgF_2, manteau métallique. Seule la couche d'amorce en NiCr est trop fine pour être distinguée.

épaissies avec un dépôt de MgF_2. Ce matériau diélectrique possède un indice optique (n=1,5) très proche de celui de la silice. Il se comporte donc optiquement quasiment de la même façon que le coeur de la fibre. Ce dépôt se fait dans le même bâti que le dépôt de métal, chaque creuset contenant un matériau différent. Ceci est possible car MgF_2 possède une température de fusion T_f=1255°C, qui permet son utilisation dans ce type de bâti. Ce dépôt est à l'origine du "méplat", et permet donc d'obtenir une ouverture en bout de pointe. De plus, en contrôlant l'épaisseur, il est possible de contrôler la taille de cette ouverture. Ceci a été étudié par N. Chevalier au cours de sa thèse [24, 48].

Voici un peu plus précisément le mode opératoire mis en place pour réaliser les différents dépôts :

- Une cible de 1 cm^3 de MgF_2 est placée dans un creuset en molybdène. La cible est chauffée par effet Joule, et le matériau est déposé à une vitesse de 7 $nm.s^{-1}$. En jouant sur l'épaisseur de ce dépôt, on peut contrôler la taille de l'ouverture.

- Avant de déposer le manteau métallique, une couche d'accroche de NiCr

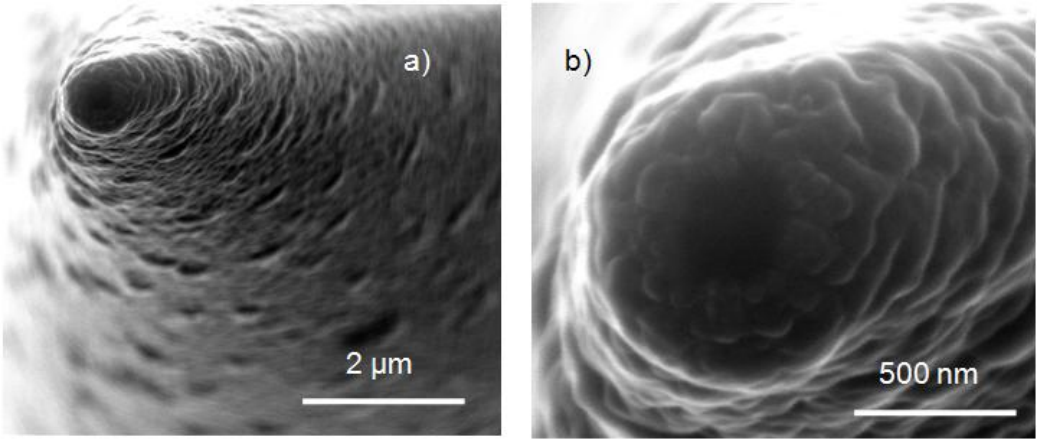

FIG. 2.8 – **a)** Image de l'extrémité d'une pointe optique dont l'ouverture à été réalisée après épaississement au MgF_2, et métallisation à l'aluminium. On peut notamment constater que l'état de surface du manteau métallique est assez bon. **b)** Il s'agit d'un grossissement de l'ouverture de la pointe de l'image de gauche. La pointe a une ouverture d'environ 300 nm. On peut distinguer ici les grains d'aluminium qui ont une taille de l'ordre de 100 nm.

de quelques nanomètres (environ 2 nm) est nécessaire. Là encore, une cible de 1 cm^3 est placée dans un creuset (même matériau que précédemment) avant d'être chauffée.

- Enfin, la dernière étape consiste à déposer un métal dans le but de confiner la lumière jusqu'en bout de pointe. Notre choix s'est porté sur l'aluminium car celui-ci possède un coefficient d'absorption élevé dans tout le visible ($\alpha \simeq 10^{-6}$ cm^{-1}) et une épaisseur de peau de l'ordre de 10 nm. Il faut préciser ici qu'il est possible de réaliser cette étape de métallisation avec d'autres candidats comme par exemple Ag, Au, Cr, etc. On place donc une cible de 2,08 g d'aluminium dans un creuset et de la même manière qu'auparavant, on vient évaporer le matériau (T_f=660°C). L'épaisseur de manteau d'aluminium est comprise entre 100 et 120 nm. Ceci, comparé à l'épaisseur de peau, assure une "étanchéité" optique de la pointe jusqu'à l'ouverture sub-longueur d'onde. La figure 2.7 présente l'extrémité d'une pointe après les différentes étapes, mais surtout, l'image de droite permet de bien visualiser les différents dépôts sur la silice de la pointe.

Les pointes produites par cette méthode possèdent une transmission allant de 10^{-3} pour des ouvertures de 100 nm, jusqu'à 10^{-2} - 10^{-1} pour des ouvertures plus grandes (300-400 nm). La figure 2.8 illustre ceci. L'ouver-

ture est bien définie et l'état de surface de l'aluminium est plutôt bon. Il ne semble pas y avoir de trous dans le manteau métallique qui pourraient être responsables de fuites de lumière. Avec cette méthode, il est de plus assez facile de choisir la taille de cette ouverture, et nous avons une très bonne reproductibilité sur la fabrication.

Un système de caractérisation en champ lointain à été mis en place au laboratoire durant les thèses d'A. Drezet et de N. Chevalier [49, 24]. Ce goniomètre repose sur la mesure de l'intensité lumineuse émise en champ lointain par une pointe en fonction de l'angle de détection [48]. Cette mesure quasi-systématique nous renseigne sur la qualité du manteau métallique mais aussi sur la taille de l'ouverture sub-longueur d'onde en bout de pointe. En effet, le profil d'émission en champ lointain permet de sélectionner une "bonne" pointe qui a un profil régulier, d'une "mauvaise" pointe qui a un profil irrégulier dû aux fuites dans le manteau métallique. De plus, le profil d'émission est dépendant de la taille de l'ouverture (mis en avant par Karrai [50]). Il est donc possible pour nous de relier la largeur à mi-hauteur du profil mesuré à la taille de l'ouverture optique. Ceci peut éventuellement être confirmé par un cliché MEB. Cette mesure nous permet donc de sélectionner les pointes non seulement en fonction de la qualité du manteau métallique mais aussi en fonction de la taille de l'ouverture à l'apex.

Il faut cependant préciser que la plupart des images qui seront présentées dans la suite du manuscrit ont été acquises avec des pointes juste attaquées par "tube etching". La résolution n'étant pas forcément critique dans les étapes d'imagerie lors de la réalisation d'une sonde active, nous avons souvent travaillé avec des pointes non métallisées car elles offrent une plus grande souplesse à l'emploi ainsi qu'une meilleure résolution topographique au détriment de la résolution optique.

2.2 Le montage optique et le microscope confocal

Nous allons maintenant décrire la partie optique du dispositif expérimental qui permet notamment d'acheminer la lumière d'excitation jusqu'à l'échantillon. Le fonctionnement du microscope confocal va être détaillé et l'efficacité de collection d'une telle configuration sera discutée.

2.2.1 Partie optique du dispositif expérimental

Le microscope confocal ainsi que le microscope NSOM, utilisés dans les expériences de sondes actives, ont été mis au point sur la base d'un microscope inversé Nikon (Eclipse TE 2000 U) en grande partie durant les thèses de N. Chevalier et Y. Sonnefraud [24, 26]. Avant de détailler les spécificités et les performances du mode confocal, nous allons passer en revue les principales caractéristiques de ce microscope inversé, mais aussi présenter la source de lumière et la façon dont le faisceau laser est mis en forme et accède au microscope. Nous passerons assez vite sur cette partie car les détails techniques sont accessibles dans les deux thèses précedemment citées.

- La source de lumière que nous avons utilisée dans les différentes expériences présentées dans ce manuscrit est un laser Argon-Krypton (Ar-Kr Stabilite 2018, Spectra Physics) continu qui possède grâce aux propriétés de ces deux gaz, environ une dizaine de raies dans le visible balayant le violet jusqu'au rouge (457.9, 476.5, 488, 515.5, 520.8, 530.9, 568.2, et 647.1 nm...). Celles qui ont été les plus utilisées sont les raies à 457.9 nm, 488 nm et 515.5 nm. Chacune de ces raies a une puissance de plusieurs dizaines de mW.

- En sortie du laser, la figure 2.9 permet de constater que le faisceau passe par deux densités optiques qui permettent de régler très précisément la puissance. Il est possible avec ce type de matériel de descendre à des puissances de l'ordre quelques dizaines de nW. Chaque densité est suivie par un diaphragme. En effet, lorsque que le faisceau passe dans les densités positionnées avec un angle par rapport au faisceau, une réflexion entre les deux faces vient s'ajouter au faisceau principal. Les diaphragmes ont donc pour but d'éliminer cette réflexion parasite et de ne laisser passer que le faisceau principal. L'excitation est ensuite divisée en deux faisceaux de même intensité par un cube séparateur 50/50 achromatique. Une partie est dirigée vers un module dédié au NSOM. L'autre est mise en forme dans le but d'acquérir des images confocales (ou d'obtenir une excitation champ large par l'objectif).

- Le montage servant à injecter la lumière dans la fibre optique-pointe comporte un filtre interférentiel (FI) permettant d'éliminer les longueurs d'onde autres que celle choisie (typiquement des raies parasites provenant du plasma du laser), deux miroirs et deux diaphragmes (dont l'un est directement fixé sur l'objectif) afin de pouvoir aligner le faisceau laser sur l'entrée de l'objectif (Inj1) servant à focaliser la lumière sur le coeur de la fibre. Cet objectif possède une ouverture numérique NA=0.25 et un grossissement de x10. Comme nous le détaillerons plus loin dans ce chapitre, il est possible

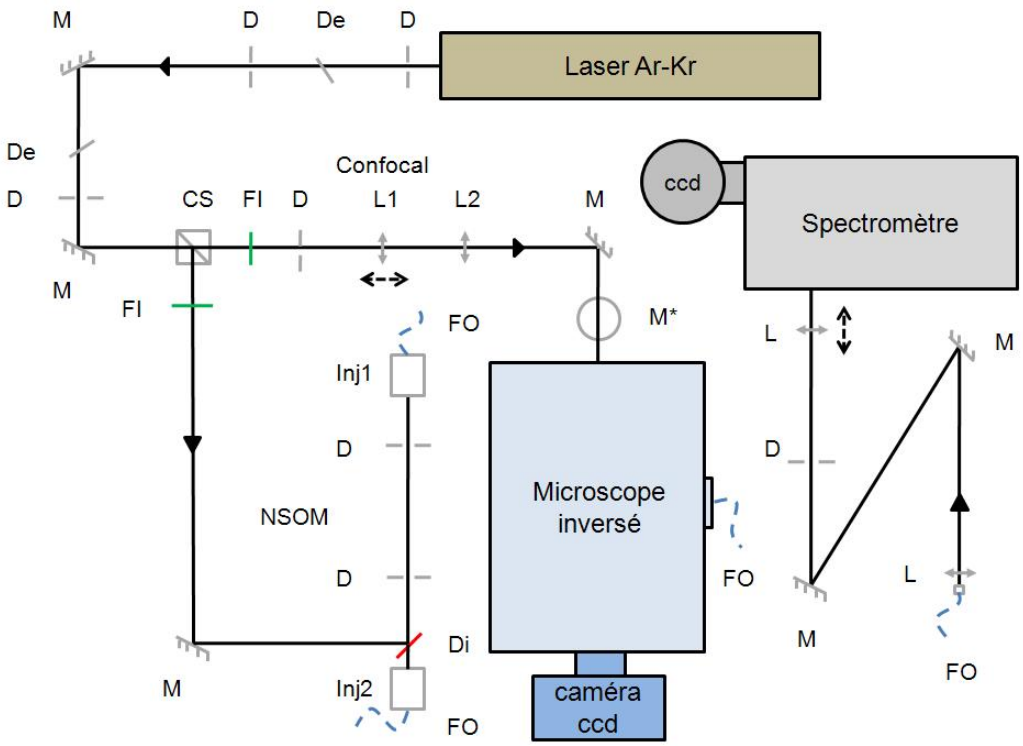

FIG. 2.9 – Schéma du montage optique autour du microscope. On y retrouve les éléments suivants : miroirs (M), diaphragme (D), densités optiques (De), filtres interférentiels (FI), cube séparateur (CS), lentilles (L), injecteurs pour fibre (Inj), miroir dichroïque et fibres optiques (FO). L'élément noté (M*) est constitué de deux miroirs permettant d'élever le niveau du faisceau par rapport à la table optique et de l'injecter en entrée arrière du microscope.

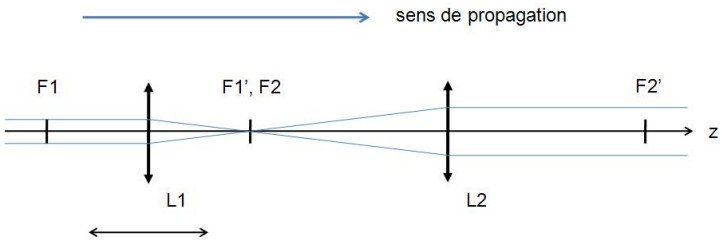

FIG. 2.10 – Principe du télescope permettant de passer du mode confocal au mode d'éclairage de l'échantillon en champ large. Si le foyer image de L1 correspond au plan objet de L2, le faisceau reste aligné par rapport au trajet optique, mais avec une augmentation de sa dimension latérale d'un facteur $G=f_2/f_1$. Ceci permet d'avoir un faisceau qui a les mêmes dimensions que l'entrée de l'objectif et donc un faisceau focalisé au maximum par ce dernier.

avec notre microscope NSOM de collecter le signal par la pointe. Dans ce cas, ledit signal prend le trajet inverse de l'excitation, mais n'est pas réfléchi par le second miroir qui est un miroir dichroïque (MD) dans la plage 458-488 nm. Ce système permet de travailler soit à la longueur d'onde d'excitation, soit décalé en fréquence dans une expérience de fluorescence par exemple.

A ce sujet, lorsque nous travaillons avec des objets uniques fluorescents, les signaux détectés sont très faibles. Il faut donc s'affranchir au maximum de toutes sortes de bruits optiques. Une source de pollution optique provient de la fluorescence des ions dopants contenus dans le manteau optique de la fibre-pointe. Même si nous prenons soin d'utiliser des fibres possédant un coeur en silice pure, une partie de l'excitation se couple toujours dans le manteau, induisant de la lumière parasite. La bande spectrale de cette source parasite étant très large, nous la détectons dans la plupart des expériences. Une solution a été mise en place dans le laboratoire. La méthode complète est décrite dans la référence [24], elle consiste à métalliser la face de la fibre-pointe au niveau de laquelle se couple la lumière, et de sublimer le dépôt métallique uniquement au niveau du coeur. Au final, seule cette partie est ouverte, et la lumière ne se couple quasiment plus dans le "cladding".

- L'autre partie du faisceau initial en sortie du cube séparateur passe lui aussi par un filtre interférentiel pour des raisons identiques à celles citées plus haut. Avant d'accéder aux deux miroirs (notés M* sur la figure 2.9) permettant de surélever le faisceau pour le faire entrer en face arrière du microscope, celui-ci passe dans un montage équivalent à un télescope comprenant deux lentilles dont l'une peut se déplacer dans l'axe de propagation du faisceau. Ce montage présenté figure 2.10 permet de passer du mode confocal (où

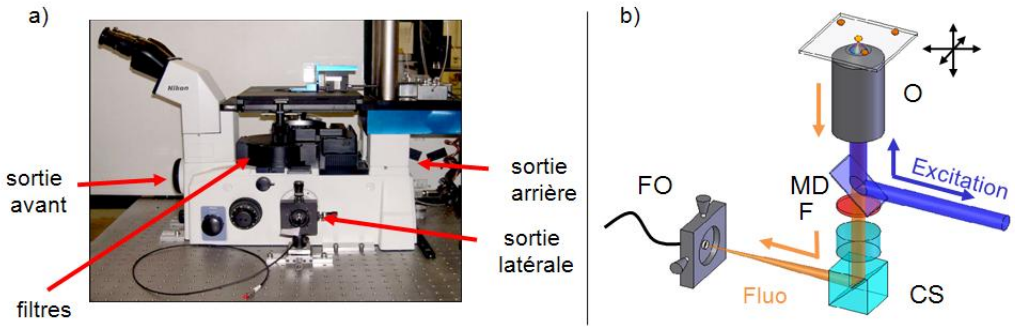

FIG. 2.11 – **a)** Photographie du microscope inversé lors de son installation. Nous pouvons distinguer la tourelle ou se trouvent les filtres, ainsi que les sorties avant, arrière, et latérales du microscope. **b)** Schéma du coeur du microscope où l'on retrouve l'objectif (O), le miroir dichroïque (MD), le filtre (F), le cube séparateur (CS) et en sortie la fibre optique dans laquelle est injecté le signal (FO).

la lumière est focalisée au maximum sur l'échantillon) au mode d'éclairage de l'échantillon en champ large (dans ce cas, la tâche d'excitation est très grande : plusieurs μm^2). Dans le mode confocal, la lentille L1 voit son plan image placé exactement au niveau du plan objet de la lentille L2. Ceci permet d'avoir un faisceau parallèle en sortie de la seconde lentille dont la dimension latérale est grossie d'un facteur $G=f_2/f_1$ par rapport au faisceau incident. Dans notre montage, la taille finale de celui-ci correspond à la taille d'entrée de l'objectif du microscope (diamètre : 7 mm). Dans le second cas, la lentille L1 est déplacée de manière à ce que son plan image ne corresponde pas au plan objet de la lentille L2, et ceci a pour conséquence d'avoir une tâche de lumière de grandes dimensions au niveau de l'échantillon.

2.2.2 Le microscope confocal

La microscopie confocale trouve son origine avec le brevet de M. Minsky en 1957 [51]. L'idée de base de cette microscopie est d'éclairer une zone localisée de l'échantillon et de récupérer la réponse à cette excitation dans un volume lui aussi très petit. En pratique, avec les microscopes récents, cela consiste à utiliser un objectif à grand pouvoir focalisant pour concentrer la lumière incidente en une tâche de très petites dimensions limitée par la diffraction (typiquement $\lambda/2$ au mieux). Dans la proposition de M. Minsky, le rôle de l'objectif était tenu par un diaphragme. Par la suite, le signal issu de l'interaction avec l'échantillon est filtré par un second diaphragme avant

d'atteindre un détecteur. L'intérêt ici est de collecter la lumière qui provient uniquement de la zone d'interaction. Ceci permet de s'affranchir du bruit optique qui pourrait éventuellement provenir d'un autre endroit de l'échantillon. Cette microscopie confocale permet donc d'améliorer la résolution, car la taille de la tâche d'excitation peut être très petite et dans le même temps, elle permet d'augmenter le contraste en s'affranchissant d'une grande partie du bruit optique. Il faut toutefois préciser que cette technique nécessite de mettre en mouvement l'échantillon par rapport à l'objectif. En effet, si l'on veut reconstituer une image à deux dimensions, il faut acquérir un signal en chaque pixel (où la taille de ce dernier devra être au moins aussi petite que la taille de la tâche d'excitation) puis déplacer l'échantillon pas à pas dans les deux dimensions (x,y) pour balayer la totalité de la zone souhaitée. Au final, les dimensions de cette zone seront uniquement limitées par la course des éléments de déplacement.

En mode confocal, la lumière est injectée dans le microscope par la face arrière. La figure 2.11 a) permet de mieux comprendre la façon dont est conçu ce microscope inversé. Son coeur repose sur trois tourelles rotatives remplissant chacune une fonction bien précise. Le premier étage, celui le plus bas, est composé de plusieurs prismes qui servent à rediriger le signal retour sur les différentes sorties. Les configurations possibles sont : 100% sur la binoculaire, 100% sur la sortie latérale à gauche, 100% sur la sortie en face avant, 100% sur la sortie de droite et enfin 80% sur la sortie latérale à droite et 20% sur la binoculaire.

Cet étage est surmonté par une autre tourelle dans laquelle sont placés les miroirs dichroïques et les filtres (passe-bandes ou passe-hauts). Jusqu'à huit miroirs (et filtres) peuvent être positionnés. Dans notre cas, nous avons installé les miroirs dichroïques à 458, 488, 515, 532 et 647 nm. C'est à cet étage que le faisceau est injecté en mode confocal (figure 2.11 b)) : par l'intermédiaire du miroir dichroïque, le faisceau laser est dirigé en entrée de l'objectif pour être focalisé sur la face supérieure de l'échantillon (lame en silice pure). L'objectif collecte le signal après interaction avec l'échantillon, et le faisceau rencontre de nouveau le miroir dichroïque sur son trajet. Celui redirige la quasi-totalité de l'excitation vers la sortie en face arrière. Seul un très faible pourcentage peut passer ($< 1\%$), contrairement aux autres longueurs d'ondes qui ne sont pas réfléchies par le miroir. Selon si l'on travaille à la longueur d'onde d'excitation, ou en fluorescence, il est possible de placer un filtre après le miroir dichroïque de façon à éliminer les résidus d'excitation.

L'étage supérieur est composé d'une tourelle sur laquelle il est possible

de placer plusieurs objectifs (jusqu'à six). La quasi-totalité des expériences ont été réalisées avec un objectif Nikon (CFI Plan x60, NA=0.95, distance de travail : 300 μm et profondeur de champ : 300 nm) possédant une très grande ouverture numérique. Il faut préciser que cette valeur est l'une des plus grandes sur le marché pour un objectif sans fluide d'adaptation d'indice. Le choix qui a été fait lors de la mise au point du microscope d'utiliser un objectif "à air" venait de la crainte que le liquide d'adaptation d'indice engendre une fluorescence parasite (nous pouvons préciser ici que cette crainte n'était peut-être pas fondée. En effet, nous pouvons prendre l'exemple de certaines expériences en bio-physique qui sont basées sur de la microscopie bi-photonique avec des objectifs a liquide d'immersion). Puisque nous travaillons dans une configuration inversée, l'objectif doit être focalisé sur la face supérieure des lames en silice pure. Pour prendre en compte cette épaisseur de silice (environ 200 μm) sur le trajet optique, l'objectif est muni d'un bague de réglage qui permet d'effectuer une correction en fonction de l'épaisseur des lamelles. La correction peut s'appliquer pour des épaisseurs allant de 110 à 230 μm.

Enfin, au sommet du microscope, l'échantillon est placé au centre du scanner à plat (PI, P-733.3DD) fonctionnant en boucle fermée. Ce scanner assure les déplacements fins dans les trois directions de l'espace. Sa course est de 30 μm en (x,y) et de 10 μm en z. Le fait de travailler en boucle fermée permet de supprimer l'effet de l'hystérésis de l'élément piézoélectrique et donc d'assurer un positionnement excellent. Seule subsiste la dérive thermique, estimée à environ 10 nm.min^{-1} [26].

La figure 2.11 b) schématise le fonctionnement global du mode confocal. Une fois le faisceau laser incident focalisé sur l'échantillon, la réponse à l'excitation est collectée par ce même objectif, celle-ci traverse les différents filtres et est focalisée dans le plan image de la sortie latérale à droite. A cet endroit est positionnée une fibre optique (coeur : 50 μm) montée sur un support de positionnement (x,y,z). C'est le coeur de cette fibre qui joue le rôle du second diaphragme dans le montage confocal. La taille de la tâche lumineuse en confocal est d'environ 350 nm, ce qui conduit à une résolution latérale du même ordre. Dans le même temps, la taille de la zone de collection du signal au niveau de l'échantillon est de 833 nm (en tenant compte de la taille du coeur de la fibre de collection et du grossissement de l'objectif) centrée sur la tâche d'excitation. Ceci assure un excellent contraste lors de l'imagerie, notamment lorsque l'on travaille sur des objets fluorescents uniques.

Pour acquérir des images, il ne reste plus qu'à connecter cette fibre optique

à une photodiode à avalanche (SPAD, Perkin Elmer, SPCM-AQR-16-FC) et à intégrer le signal détecté en chaque pixel pour reconstituer une image. De telles APDs sont données pour avoir, dans le noir, un bruit correspondant à moins de 20 coups par seconde. Ceci en fait des détecteurs extrêmement performants.

Nous avons aussi la possibilité de réaliser des acquisitions de spectres par l'intermédiaire d'un spectromètre (Acton Research Corporation, Spectra Pro-500i. Ce spectromètre est couplé à une barrette CCD refroidie à l'azote de chez Princeton Instruments). Un montage optique représenté sur la figure 2.9 permet d'adapter le faisceau en sortie de la fibre optique d'ouverture numérique inférieure ou égale à 0,22, à l'entrée du spectromètre qui a une ouverture numérique de 0,077. Ce spectromètre offre la possibilité d'utiliser trois réseaux de pas différents, permettant de réduire la fenêtre spectrale et d'augmenter la résolution. Dans notre cas, le microscope travaillant à température ambiante, nous n'avons pas eu besoin d'avoir une résolution très poussée. Qui plus est, les spectres des objets avec lesquels nous avons travaillé étant assez larges, nous avons uniquement utilisé le réseau à 600 traits.

Il faut aussi tenir compte du fait que plus on ferme les fentes d'entrée du spectromètre, meilleure sera la résolution spectrale. Le prix à payer est une diminution du signal utile. Comme cela vient juste d'être précisé, la course à la résolution spectrale n'est clairement pas le but lors de l'acquisition de spectres. De plus, étudier des particules uniques impose de travailler avec des signaux assez faibles. Pour ces deux raisons, la configuration avec laquelle tous les spectres ont été enregistrés correspond à une ouverture des fentes d'entrée maximale.

Enfin, une caméra couleur (caméra Diagnostic Instruments, SPOT RT-SE6 slider, refroidissement par effet Peltier à - 46° C) a été installée en sortie avant du microscope. Elle n'est pas réellement utilisée en microscopie confocale, mais c'est un détecteur qui peut servir dans une première étape de repérage. Elle permet notamment d'imager des objets uniques fluorescents, ou le trajet de plasmons de surface, lorsque l'échantillon est éclairé en champ large par l'objectif.

2.2.3 Efficacité de collection du microscope

A ce stade là, il est important de discuter l'efficacité de collection de notre dispositif expérimental. Cette information sera utile pour la suite. Procédons par étapes :

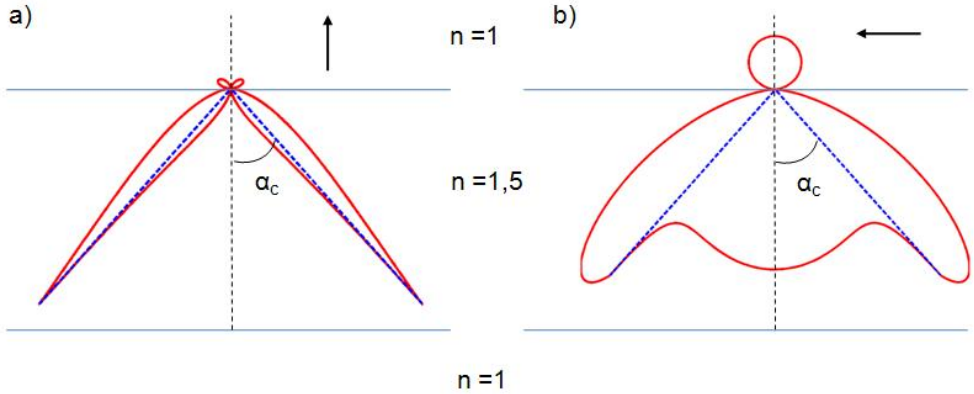

FIG. 2.12 – Profil d'émission d'un dipôle à 10 nm de la surface orienté perpendiculairement **a)** ou parallèlement à l'interface air-silice **b)**. Ici, α_c est l'angle de réflexion totale interne dans la lame en silice. Ce profil correspond à la puissance émise par le dipôle par unité d'angle solide en coordonnées polaires.

- Si l'on considère une particule unique déposée sur une lame en silice, cet objet se retrouve à l'interface entre deux milieux d'indices optiques différents (n_{air}=1, n_{subs}=1.5). Si on fait l'approximation que l'on peut considérer la particule comme un dipôle rayonnant à l'interface des deux milieux, alors on a la majeure partie du champ rayonné qui est émise dans le substrat comme on peut le voir sur la figure 2.12 [52, 53, 54]. Cette figure présente le profil d'émission d'un dipôle vertical par rapport à l'interface (a) et horizontal par rapport à celle-ci (b), situé à une hauteur de 10 nm de la surface. Dans les deux cas, 91% de la lumière est transmise dans le substrat en silice. Le fait que nous utilisions un objectif d'ouverture numérique NA=0.95 implique que seule la lumière émise dans le cône décrit par l'angle de réflexion totale interne α_c sera détectée. La lumière émise en dehors de ce cône reste piégée dans le substrat en silice. Pour le dipôle vertical, ceci correspond à 23% (après intégration dans tout l'espace) de la puissance émise qui sera détectée, et pour le dipôle parallèle 34% (là aussi après intégration). Nous négligeons les pertes à la seconde interface car la transmission est de l'ordre de 96%.

- Les photons émis par le dipôle traversent ensuite le miroir dichroïque, le filtre passe-bande (par exemple), le cube séparateur qui oriente le faisceau vers une des sorties et enfin la lentille permettant de focaliser sur l'entrée de la fibre optique. Tous ces éléments ont une transmission d'environ 90% chacun.

- Puis les photons se couplent à la fibre optique et sont guidés par celle-ci. La transmission due au trajet et aux pertes à chaque interface est estimée à 90%.

- Enfin, ces photons sont détectés par une APD qui possède une efficacité quantique dépendant de la longueur d'onde. Cette efficacité est de seulement 5% à 400 nm, et elle passe à 65% à 650 nm. La fluorescence des particules avec lesquelles nous avons travaillé était située entre 550 et 600 nm. Nous prenons donc une efficacité de 50%.

Ceci nous permet d'obtenir une efficacité de collection de 6,7% pour un dipôle vertical par rapport à l'interface, et 10% pour un dipôle horizontal. Ne connaissant pas forcément l'orientation des dipôles des nanoparticules, nous pouvons imaginer qu'une valeur intermédiaire de 8% est une bonne estimation de l'efficacité de collection du système. La principale limitation provient de l'incapacité que nous avons à collecter la lumière dans toutes les directions de l'espace. Un objectif à immersion permettrait d'améliorer l'efficacité, mais nous avons pris la décision de travailler sans liquide d'immersion pour les raisons citées plus haut.

2.3 Les différents modes NSOM

2.3.1 Le diapason et l'électronique

Nous allons maintenant décrire le mode de fonctionnement du microscope NSOM. Comme explicité auparavant, pour travailler en champ proche optique, il faut être capable de faire interagir les ondes évanescentes en bout de pointe avec l'échantillon. Une solution originale a été proposée en 1995 par Karrai et Grober [55], ils proposèrent d'utiliser un diapason en quartz piézoélectrique pour sonder les forces de friction. Cette configuration permet de travailler à basses températures et elle ne nécessite pas de source de lumière supplémentaire comme on en trouve dans le système de détection optique d'un levier AFM. C'est cette configuration qui a été mise en place lors de la réalisation de notre microscope NSOM et nous allons la détailler.

Propriétés du diapason :

Le diapason en cristal de quartz que nous utilisons possède la même géométrie que celui représentée sur la figure 2.13. Comme tout matériau piézoélectrique auquel on impose une déformation mécanique, une différence de

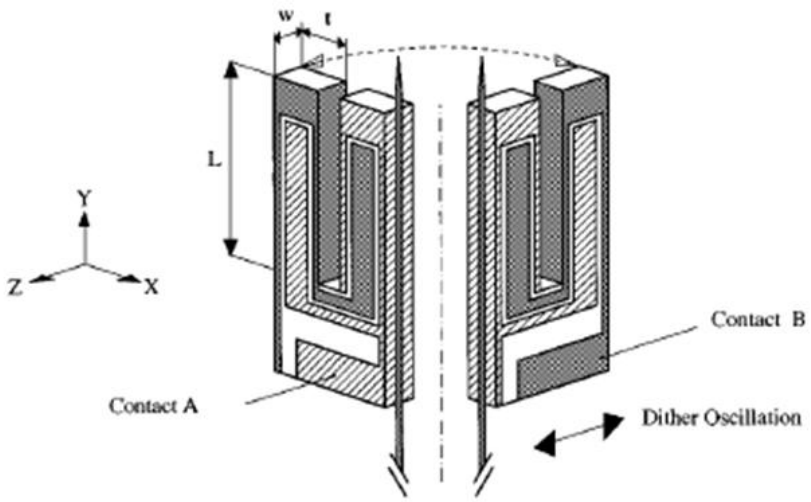

FIG. 2.13 – Schéma d'un diapason piézoélectrique sur lequel une pointe est collée. Cette configuration est celle utilisée au laboratoire. Le diapason possède deux électrodes qui permettent de mesurer une tension aux bornes des deux bras, due au mouvement de ceux-ci. Ceci est dû aux propriétés piézoélectriques du matériau. Image issue de la référence [55].

potentiel apparaît entre ses extrémités. Inversement, si on lui applique un champ électrique, le diapason a tendance à se déformer. C'est dans ce but que les diapasons que nous utilisons sont munis de deux électrodes qui permettent d'appliquer/mesurer une différence de potentiel. Ces électrodes sont dessinées de façon à exciter le mode fondamental du résonateur. Dans notre cas nous allons mesurer cette différence de potentiel lorsque le diapason est en mouvement.

Comme tout résonateur, le diapason est caractérisé par une fréquence de résonance f_0, par un facteur de qualité Q et par une constante de raideur k [44]. Le diapason est excité à sa fréquence de résonance par un petit élément piézoélectrique placé à proximité. Cet élément ("dither") est excité électriquement à la fréquence de résonance du diapason, et il transmet des vibrations par le support qui excitent le diapason à la bonne fréquence. Lorsque qu'il oscille à f_0, l'amplitude de vibration est maximale. Afin de connaître la valeur de son facteur de qualité, une courbe de résonance est tracée, elle représente l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence. Cette courbe qui est une fonction lorentzienne de la fréquence, présente un pic marqué au niveau de f_0, et plus Q est grand plus celle-ci est piquée. Il est possible de remonter à Q avec l'expression suivante :

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \tag{2.5}$$

où Δf est la largeur à mi-hauteur du pic en question. Ce facteur de qualité est relié à la façon dont le système dissipe l'énergie. Si un diapason possède un grand facteur de qualité, l'énergie qu'il possède sous forme de vibrations a peu de possibilités de dissiper dans le support par exemple. Typiquement, un diapason nu collé sur un support possède un facteur de qualité entre 6000 et 7000. Une fois qu'une pointe est collée sur un des bras, le système n'est plus symétrique et le diapason peut dissiper de l'énergie au travers de la colle par exemple. Dans ce cas, on observe une chute de son facteur de qualité à une valeur comprise entre 200 et 1500 (ceci dépend de la façon dont la pointe est positionnée mais aussi de la façon dont sèche la colle).

Principe de l'asservissement :

Quand le système diapason-pointe en mouvement est approché d'un échantillon, il ressent les forces présentes à proximité de la surface. Dans la configuration retenue au laboratoire, la pointe et le diapason se présentent perpendiculairement à la surface (comme illustré figure 2.13, mais la pointe vers le bas). Dans ce cas, ce sont les forces de friction ("shear forces") qui in-

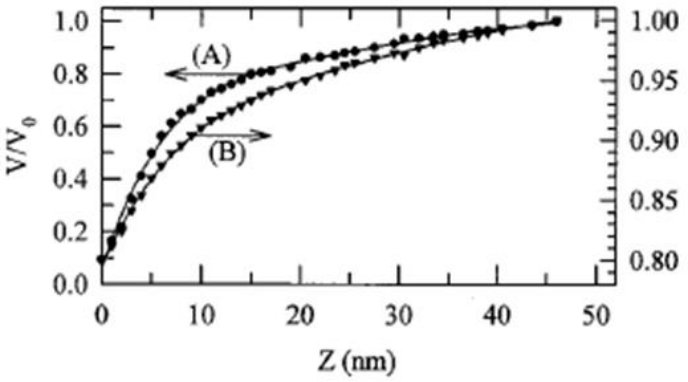

FIG. 2.14 – Variation du signal d'amplitude d'un diapason, sur lequel est collée une pointe, lorsqu'on s'approche de la surface d'un échantillon. (A) : mesure optique de l'amplitude de vibration des bras du diapason. V_0 est cette amplitude loin de la surface. (B) : mesure simultanée du signal piézoélectrique du diapason, donnant accès à l'amplitude de vibration. Image issue de [55].

teragissent avec la pointe. Bien qu'elles soient utilisées avec succès depuis plusieurs années, ces forces restent mal connues. La description la plus probable à l'air inclue des composantes tangentielles de la force de Van der Waals couplées à la présence d'un ménisque et donc l'apparition de forces dues à la viscosité.

Ces forces décalent la fréquence de résonance du système et réduisent son amplitude de vibration à cause de la dissipation. Cette variation de l'amplitude est mesurée aux bornes des électrodes où l'on observe une baisse de la différence de potentiel. La figure 2.14 illustre cet amortissement lorsque que le système est approché de la surface. La mesure de variation de l'amplitude est faite de deux façons différentes, une par interférométrie optique et une au moyen du signal piezoélectrique aux bornes du diapason. On s'aperçoit que les deux méthodes donnent des résultats très proches notamment la même limite supérieure. Celle-ci correspond à la distance à partir de laquelle l'amplitude de vibration diminue et qu'il est donc possible d'asservir le système, elle se situe entre 45 et 50 nm. Cette calibration nous a servi de référence lors des expériences de NSOM pour estimer la distance de travail entre la pointe et l'échantillon. Lorsque cette distance est un paramètre critique de l'expérience, la calibration est complétée par une courbe d'approche-retrait.

Au delà du fait qu'il est possible de réaliser des asservissements avec le système pointe-diapason, il est aussi un excellent capteur de force. Il est possible de remonter à la valeur de celle-ci grâce à l'expression [55] :

$$|F_{int}| = \frac{k\,|x_0|}{\sqrt{3}Q}\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) \tag{2.6}$$

où k est la constante de raideur du diapason, x_0 l'amplitude de vibration de celui-ci loin de la surface, Q le facteur de qualité, V/V_0 la consigne fixée, et V_0 est la tension aux bornes du diapason loin de la surface. Pour des facteurs de qualité grands, il devient possible de mesurer des forces extrêmement petites. Par exemple, avec un facteur de qualité de quelques milliers, il est possible de mesurer des forces inférieures à 10 pN.

L'électronique :

Approcher la pointe à des distances aussi faibles que quelques dizaines de nanomètres de la surface et la déplacer de manière contrôlée nécessite d'utiliser une électronique de contrôle qui permet de gérer tous les déplacements requis lors de l'imagerie. Nous allons maintenant détailler cette partie du dispositif expérimental :

- Pour amener le système diapason-pointe à sa fréquence de résonance, l'élément piézoélectrique ("dither") est excité électriquement avec une tension sinusoïdale fournie par une détection synchrone (EG&G, 7265 DSP lockin amplifier). On enregistre la tension aux bornes du diapason pour contrôler son amplitude de vibration.

- Le signal récupéré aux bornes du diapason passe par un préamplificateur de tension qui adapte l'impédance du diapason à celle des câbles coaxiaux le reliant à la détection synchrone. Sans adaptation, la longueur des câbles couplée à leur impédance de ligne atténuerait beaucoup trop le signal pour qu'il soit exploitable. Le pré-amplificateur utilisé (Voltage preamplifier Stanford Research, SR560) est réglé pour avoir un gain de 1. La fréquence de résonance du système diapason pointe se situant au alentour de 33 kHz (dépend notamment de la quantité de colle), la bande passante est sélectionnée pour être entre 10 kHz et 100 kHz.

- La détection synchrone démodule le signal à la fréquence de résonance, en provenance du diapason, pour obtenir l'amplitude. Elle transmet ensuite ce signal à l'électronique de contrôle (RHK Technologies, SPM-100) qui le compare à la référence donnée elle aussi par la détection synchrone. En fonction

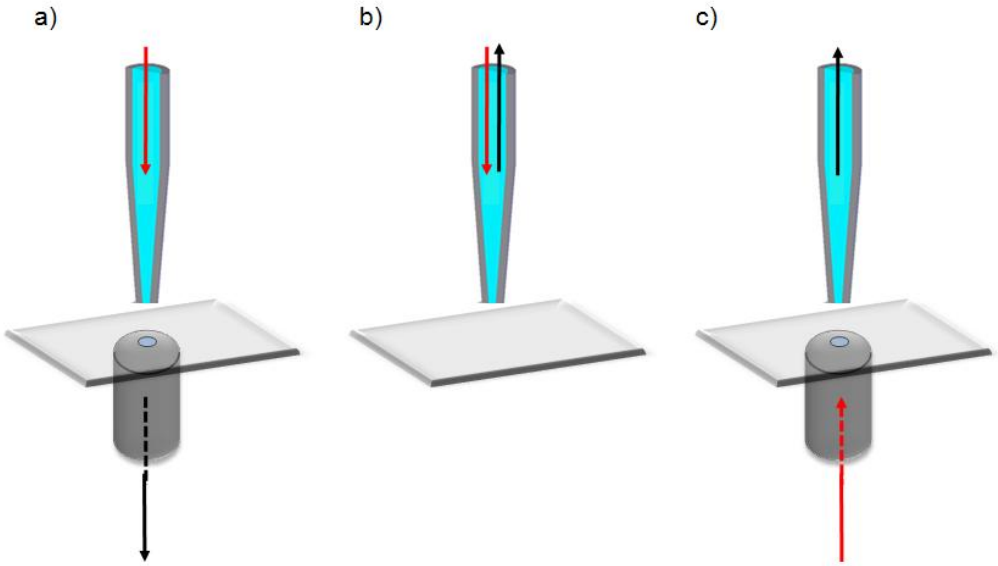

FIG. 2.15 – Schéma des trois modes de fonctionnement du microscope NSOM. **a)** Excitation par la pointe, collection du signal par l'objectif. **b)** Excitation par la pointe et collection de la réponse à cette excitation par cette même pointe. **c)** Excitation de l'échantillon par l'arrière en champ large par l'objectif. Collection de la réponse par la pointe.

de la consigne fixée, l'électronique de contrôle actionne le scanner piézoélectrique dans la direction z afin d'approcher ou d'éloigner l'échantillon de la pointe pour garder une amplitude de vibration du système diapason-pointe constante, autrement dit une hauteur constante.

- Lors de l'acquisition d'images, en plus de contrôler la distance pointe-surface, l'électronique de contrôle assure comme dans le cas de la microscopie confocale les déplacements dans les directions (x,y) en actionnant le scanner à plat. C'est aussi elle qui assure la collection de l'intensité lumineuse en chaque pixel, en permettant notamment de modifier le temps d'intégration. Les APDs sont connectées à cette électronique par une carte d'acquisition (RHK Technologies, DTI 100 interface).

La partie électronique étant décrite, nous allons nous attarder maintenant sur les différentes configurations dans lesquelles notre NSOM peut travailler. Lorsque le microscope a été mis au point, seul le mode en transmission, schématisé sur la figure 2.15 a), était opérationnel. Une partie de ce travail de thèse a eu pour but, entres autres, de développer les modes d'excitation-

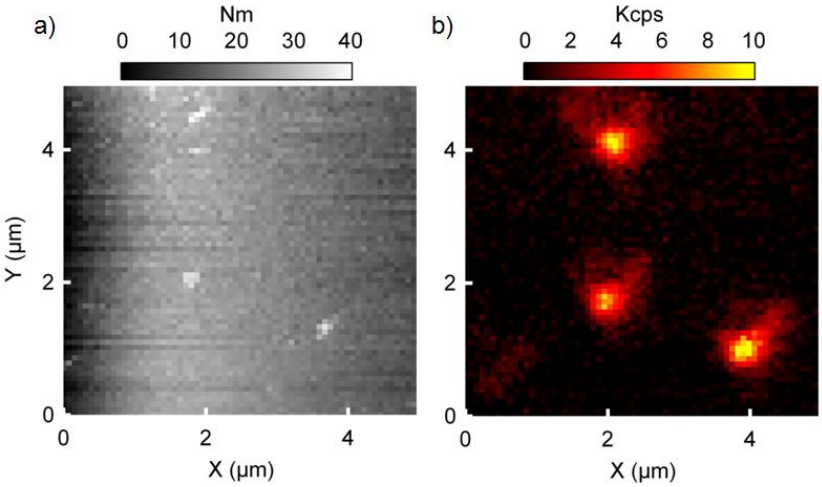

FIG. 2.16 – Images topographique **a)** et optique **b)** de nanoparticules de polystyrène de 20 nm. Images de 5x5 μm^2, 64x64 px^2, avec un temps d'intégration de 30 ms par pixel. L'image optique a été acquise en fluorescence avec une pointe non métallisée et avec un filtre passe-bande centré à 545 ± 45 nm.

collection par la pointe (figure 2.15 b)), et d'illumination en champ large par l'objectif avec collection du signal par la pointe (figure 2.15 c)).

2.3.2 NSOM en transmission

Ce mode d'imagerie, où l'excitation provient de la pointe et la réponse à cette excitation est collectée par l'objectif, permet de travailler soit à la longueur d'excitation, soit en fluorescence en utilisant un filtre approprié. La seule contrainte provient du fait que l'échantillon doit être transparent. La figure 2.16 présente une image acquise en transmission de particules de polystyrène d'une taille de 20 nm (Molecular Probes, Inc., Fluorsphere "'carboxylate-modified microspheres, yellow-green fluorescent (505-515), cat $N^{\circ)}$ F-8888). Ces particules, lorsqu'elles sont excitées avec une onde incidente à 488 nm, ont un spectre de fluorescence assez large (autour de la centaine de nm de largeur à mi-hauteur) centré à 515 nm. Cette émission provient de molécules de colorant insérées dans la matrice de polystyrène.

Pour pouvoir les imager en transmission, les particules en solution sont dispersées sur une lame de microscopie en silice pure (afin de s'affranchir de toute fluorescence parasite). Pour ces expériences, nous avons utilisé une pointe non-métallisée. Sur la topographie a), nous pouvons noter que des

objets aussi petits que 20 nm sont facilement imagés. Il est facile de coupler l'information topographique avec l'information optique b) sur laquelle nous pouvons distinguer les tâches d'émission des nano-objets. A ce sujet, il semble que chaque tâche soit accompagnée sur la partie supérieure par une trainée d'intensité plus faible. Cette information peut être reliée au profil d'émission de la pointe et donc à sa forme.

Ce mode en transmission est parfaitement opérationnel mais interdit l'utilisation d'échantillons opaques. C'est pour cette raison que le mode suivant a été mis au point par mes soins.

2.3.3 Excitation-collection par la pointe

Ici, l'excitation provient toujours de la pointe, mais la différence avec le mode précédent vient du fait que la réponse de l'échantillon se recouple dans la pointe, permettant ainsi de travailler sur des échantillons non transparents. Le schéma du montage optique est présenté sur la figure 2.17. Le microscope étant couplé à deux APDs pour l'imagerie, il est possible si l'on travaille sur un substrat transparent d'acquérir simultanément une image en transmission et une image en collection par la pointe (ainsi que la topographie). Comme dans le cas précédent, nous pouvons acquérir des images à la longueur d'excitation aussi bien que décalée en fréquence lorsque l'on travaille avec des nanoparticules fluorescentes, l'avantage ici étant d'avoir l'excitation et la collection très localisées. Dans la configuration où l'on travaille à la longueur d'onde d'excitation, il a été possible d'obtenir des résolutions optiques inférieures à 100 nm [26] bien que les images aient été acquises avec des pointes non métallisées.

Le choix de pointes non métallisées se justifie par le fait que la transmission d'une pointe métallisée à ouverture se situe en moyenne entre 10^{-4} et 10^{-3}, ce qui est faible. Il y a donc très peu de lumière qui se couple dans le coeur en retour après interaction avec l'échantillon, et les signaux sont trop faibles pour pouvoir acquérir des images avec un bon contraste.

La figure 2.18 présente les images topographique a) et optique b) acquises sur un échantillon en silicium réalisé au CEA-LETI à Grenoble. La structure imagée est un NEMS (*Nano Electro Mecanical System*) constitué d'une membrane en silicium suspendue à 400 nm au dessus du silicium massif du substrat. Elle est maintenue par quatre bras, dont un apparaît sur les images. Cette membrane n'a pas été complètement libérée lors de l'étape de chimie et seuls les bras sont suspendus. On retrouve cette information sur les deux images où l'on voit l'asservissement devenir chaotique lorsque la pointe

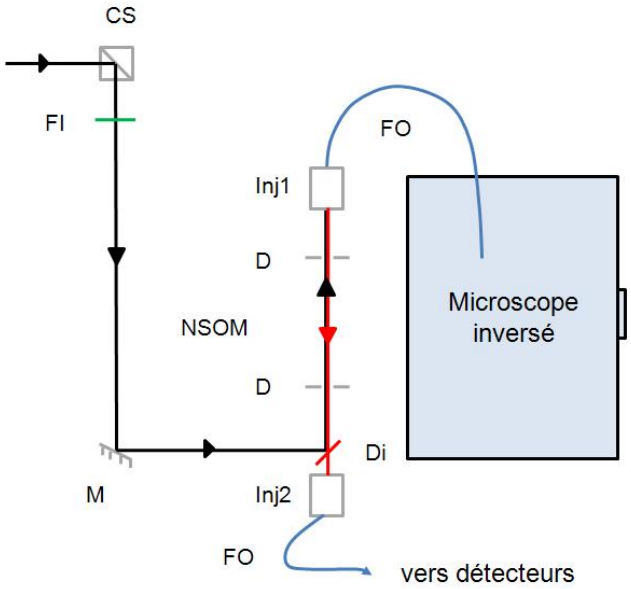

FIG. 2.17 – Schéma explicatif du fonctionnement du mode excitation/collection par la pointe. On y retrouve les éléments suivants : miroirs (M), diaphragme (D), filtres interférentiels (FI), cube séparateur (CS), injecteurs pour fibre (Inj), miroir dichroïque et fibres optiques (FO). Le trait noir correspond à l'excitation et le trait rouge au signal collecté par la pointe.

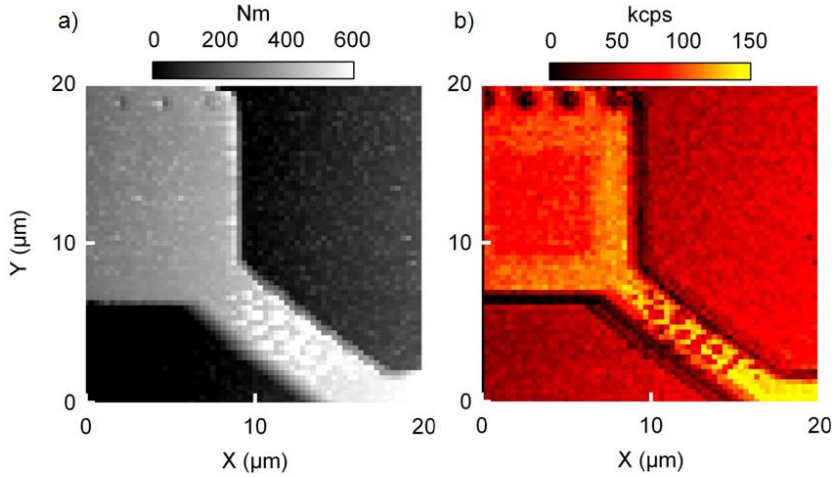

FIG. 2.18 – Images topographique **a)** et optique **b)** d'un NEMS constitué d'une membrane maintenue par quatre bras au dessus du substrat (l'ensemble est en silicium). Images de 20x20 μm^2, 64x64 px^2, avec un temps d'intégration de 10 ms par pixel. L'image optique a été acquise à la longueur d'onde d'excitation (515 nm) avec une pointe non métallisée.

se trouve au dessus du bras en mouvement. Ceci se retrouve sur l'image optique où le signal est corrélé à celui de topographie. Une autre information intéressante vient du fait qu'il est possible de discerner le substrat de la membrane pourtant tous deux en silicium. L'explication vient de l'épaisseur de 200 nm de cette membrane qui est "semi-transparente". Il y a une différence de réflectivité entre celle-ci et le silicium massif à cause de l'épaisseur et des dopages différents qui se répercute sur le signal mesuré.

2.3.4 Excitation champ large, collection par la pointe

Le dernier mode mis au point fonctionne avec la lumière incidente qui provient de l'objectif sur la face arrière de l'échantillon. Contrairement au mode confocal où l'excitation est focalisée, ici elle se fait en champ large. La réponse à cette excitation est collectée en transmission par la pointe en champ proche. Cette configuration nécessite de travailler avec des échantillons transparents. Le schéma du montage optique est présenté sur la figure 2.19. A l'inverse du cas précédent, il est possible ici d'acquérir des images avec des pointes non métallisées mais aussi avec des pointes à ouverture. La puissance que l'on peut injecter dans l'objectif peut être très élevée, et il est toujours possible de collecter un signal par la pointe même avec une ouverture de petites dimensions. Enfin, à l'identique des deux modes précédemment décrits, il est possible de travailler soit à la longueur d'onde d'excitation, soit en fluorescence moyennant l'utilisation de filtres.

La figure 2.20 présente des images acquises dans cette configuration avec une pointe non métallisée, sur des structures en forme de noeud papillon ("bow ties") de grandes dimensions (1 μm x 0.5 μm et 70 nm de hauteur) en argent réalisés par lithographie électronique sur une lame de microscopie en silice. Les images optiques b) et d) permettent de constater deux effets dont les origines diffèrent.

Le premier est un effet dû aux ondes propagatives qui interagissent avec l'échantillon, et plus particulièrement les structures métalliques, et qui interfèrent entre elles. Ces interférences sont clairement visibles sur les deux images optiques.

Le second effet, qui lui provient de la composante champ proche, est dû aux pertes aux interfaces des plasmons localisés sur les structures en argent. Nous observons en effet une augmentation du signal optique sur le pourtour des structures et notamment au niveau du coeur de celles-ci (indiqué par la flèche blanche sur la figure 2.20 b)). La résolution optique dégradée due à l'utilisation d'une pointe non métallisée ne permet pas de localiser précisé-

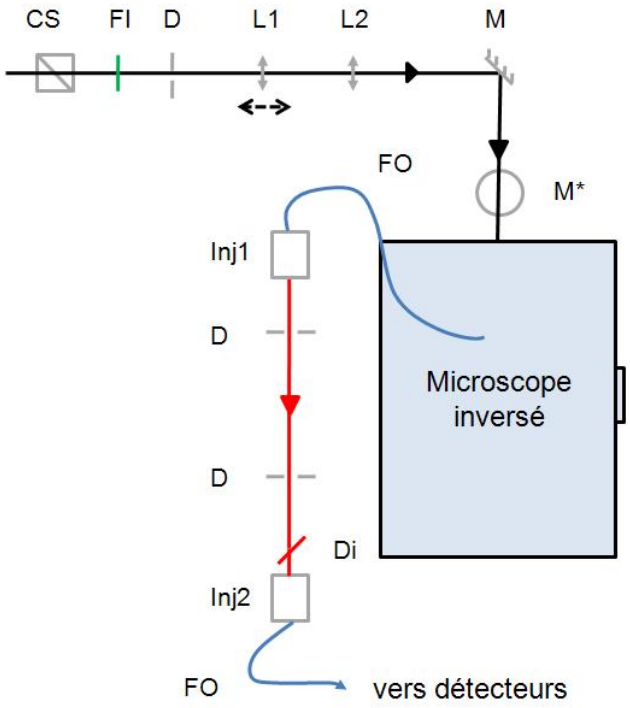

FIG. 2.19 – Schéma explicatif du fonctionnement du mode excitation champ large/collection par la pointe. On y retrouve les éléments suivants : miroirs (M), diaphragme (D), filtres interférentiels (FI), cube séparateur (CS), lentilles (L), injecteurs pour fibre (Inj), miroir dichroïque et fibres optiques (FO). L'élément noté (M*) est constitué de deux miroirs permettant d'élever le niveau du faisceau par rapport à la table optique et de l'injecter en entrée arrière du microscope. Le trait noir correspond à l'excitation et le trait rouge au signal collecté par la pointe.

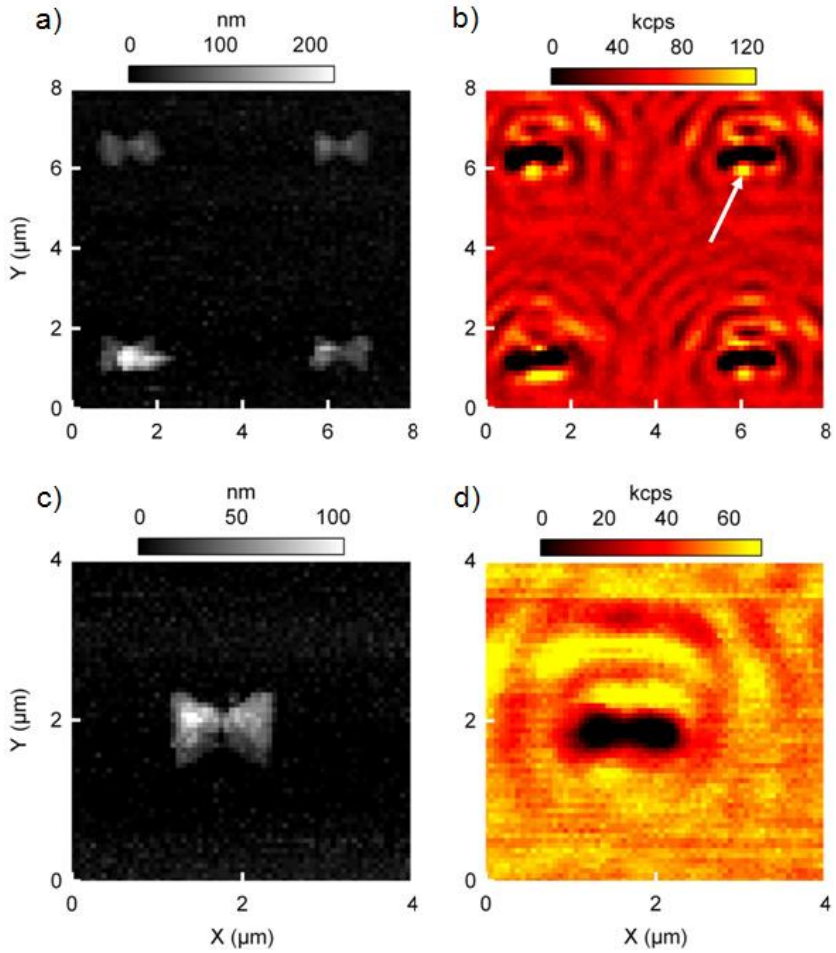

FIG. 2.20 – Images topographique **a)** et optique **b)** de quatre bow ties en or lithographiés sur une lame de microscopie en silice. Images de 8x8 μm^2, 64x64 px^2, avec un temps d'intégration de 20 ms par pixel. L'image optique a été acquise à la longueur d'onde d'excitation (458 nm) avec une pointe non métallisée. Les images **c)** et **d)** correspondent à un zoom de 4x4 μm^2 sur l'une des structures avec les mêmes paramètres pour l'image optique.

ment ces pics d'intensité, mais le comportement observé est celui attendu d'après la littérature [56].

Ce mode d'imagerie ouvre des perspectives intéressantes notamment en permettant d'envisager d'imager la LDOS photonique de structures de différents matériaux et aux formes classiques ou plus originales [57, 58]. Nous pouvons aussi imaginer exciter des modes plasmoniques sur des structures lithographiées et venir imager la propagation de ces plasmons grâce à la pointe NSOM [59, 60].

2.4 Le montage de corrélation de photons

L'adjonction d'un module de corrélation de photons a été un point clé de ce travail de thèse. Ce type de montage, portant le nom de corrélateur de Hanbury-Brown and Twiss [61], permet d'effectuer une statistique sur l'émission d'une particule (par exemple) et donc de remonter aux propriétés de cet émetteur. Nous allons détailler la façon dont fonctionne ce type de corrélateur.

Commençons tout d'abord par poser le cadre théorique nécessaire à la compréhension de la mesure que nous proposons de faire avec ce montage. Nous présentons ici seulement les équations clés, pour un développement plus complet le lecteur pourra consulter les références suivantes : [62, 63].

La fonction de corrélation d'un système est souvent utilisée pour caractériser son évolution. Il est possible de mesurer la corrélation d'une variable entre des temps différents t_1 et t_2, ou bien comparer deux variables pour voir si leurs comportements sont corrélés. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux propriétés optiques de nanoparticules, donc nous allons nous focaliser sur la corrélation temporelle de l'intensité lumineuse de ces nano-objets. Cette corrélation temporelle peut être exprimée soit pour une description classique de la lumière, soit pour une description quantique. Dans le cadre classique, la fonction de corrélation d'ordre 2, appelée aussi fonction d'autocorrélation peut, s'écrire :

$$g^{(2)}(t_1,t_2) = \frac{\langle E^*(t_1)E^*(t_2)E(t_2)E(t_1)\rangle}{\left\langle |E(t_1)|^2\right\rangle \left\langle |E(t_2)|^2\right\rangle} = \frac{\langle I(t_1)I(t_2)\rangle}{\langle I(t_1)\rangle \langle I(t_2)\rangle} \tag{2.7}$$

où $I(t_i) = E^*(t_i)E(t_i)$ correspond à l'intensité du champ électrique à l'instant t_i, et où $E^*(t_i)$ est le conjugué complexe de $E(t_i)$. A partir de là, on peut montrer que la fonction d'autocorrélation pour une source classique est soumise à l'inégalité suivante :

$$g^{(2)}(0) \geq 1 \tag{2.8}$$

Le fait que la fonction d'autocorrélation classique soit forcément supérieure à 1 pour $\tau = 0$, où τ est le temps entre deux photons détectés successivement, implique que plusieurs photons sont susceptibles d'être détectés en même temps au retard nul ($\tau = 0$). Si l'on prend par exemple le cas d'une source de lumière thermique, la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \left|g^{(1)}(\tau)\right|^2 \tag{2.9}$$

où $g^{(1)}(\tau)$ est la fonction de corrélation du champ électrique. Au retard nul ($\tau = 0$), nous obtenons :

$$g^{(2)}(0) = 2 \tag{2.10}$$

Physiquement, ceci correspond à du groupement de photons. Ceux-ci sont émis par "paquets" et la signature est ce pic au retard nul. Exprimé autrement, la probabilité de détecter un second photon est maximale juste après avoir détecté le premier. Maintenant, si l'on veut avoir une description un peu plus réaliste de la lumière, il faut utiliser une description quantique du champ électromagnétique. Le fait de travailler avec des nanoparticules fluorescentes, qui pour certaines sont des émetteurs uniques, impose de tenir compte de la nature quantique de la lumière. Dans ce cas, le champ électrique s'écrit :

$$E(x) = E^{(+)}(x) + E^{(-)}(x) \tag{2.11}$$

où $E^{(-)}(x)$ est le conjugué hermitien de $E^{(+)}(x)$. On obtient donc une fonction d'autocorrélation qui a la forme suivante :

$$g^{(2)}(t_1, t_2) = \frac{\langle E^-(t_1)E^-(t_2)E^+(t_2)E^+(t_1)\rangle}{\langle E^-(t_1)E^+(t_1)\rangle \langle E^-(t_2)E^+(t_2)\rangle} \tag{2.12}$$

que l'on peut aussi écrire :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle : I(t+\tau)I(t) : \rangle}{\langle I(t)\rangle^2} \tag{2.13}$$

dans cette dernière équation, les opérateurs sont placés dans l'ordre normal. Ceci est indiqué par la notation $\langle : \quad : \rangle$. La principale différence avec l'équation 2.7 provient du fait que les opérateurs reliés au champ électrique ne commutent pas. Ceci a pour conséquence d'autoriser la fonction d'autocorrélation à s'annuler au retard nul : $g^{(2)}(0) = 0$

Intéressons nous maintenant au cas d'un émetteur unique (configuration que nous serons amenés à rencontrer plus loin). La fonction d'autocorrélation peut s'écrire :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(t, t+\tau)}{P(t)^2} = \frac{P(t+\tau|t)}{P(t)} \tag{2.14}$$

où $\tau = t_2 - t_1$, correspond à un délai entre le premier et le second photon détecté, et $P(t+\tau|t)$ est la probabilité conditionnelle de détecter un photon à l'instant $t+\tau$ sachant qu'un premier photon a été détecté à t. Le facteur de normalisation $P(t)$ correspond à la probabilité de détecter un photon à n'importe quel instant. Si l'on modélise l'émetteur unique par un système à deux niveaux, alors le terme $P(t+\tau|t)$ dépend de l'évolution des populations de l'état excité et de l'état fondamental. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, un émetteur unique peut aussi comporter plus de deux niveaux, nous n'entrerons pas dans les détails ici et nous discuterons rapidement ce point plus loin. Au final, la fonction d'autocorrélation pour un système à deux niveaux s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{(-(r+\Gamma)\tau)} \tag{2.15}$$

où r est le taux de pompage, et Γ^{-1} est la durée de vie du niveau excité. On s'aperçoit donc qu'au retard nul :

$$g^{(2)}(0) = 0 \tag{2.16}$$

$$g^{(2)}(0) \leq g^{(2)}(\tau) \tag{2.17}$$

Contrairement à la description classique de la lumière (équation 2.8), ici la fonction d'autocorrélation peut être inférieure à l'unité. Cette valeur de 1 correspond aux coïncidences fortuites dont la distribution statistique est poissonnienne. C'est le cas par exemple pour une source de lumière cohérente, comme peut l'être un laser, où il n'y a aucune corrélation entre les photons détectés. Ce creux au retard nul est dû à un phénomène appelé anticorrélation. Dans ce cas, le nombre de corrélations est plus faible que celui dû aux coïncidences fortuites.

Dans le cas de plusieurs centres émetteurs indiscernables dans une nanoparticule, on peut écrire l'intensité d'émission comme $I(t) = \sum_{k=1}^{N} i_k(t)$ où chaque centre émetteur est censé se comporter de la même façon. On impose que les centres soient décorrélés deux à deux ce qui est le cas qui se rapproche le plus de la réalité ($\langle i_k i_l \rangle = \langle i_k \rangle \langle i_l \rangle \quad \forall k \neq l$). A partir de là, la fonction d'autocorrélation prend la forme :

$$g_N^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau)\rangle}{\langle I(t)\rangle^2} \tag{2.18}$$

$$= \frac{1}{\langle I\rangle^2}\sum_{k\neq l}\langle i_k(t)\rangle\langle i_l(t)\rangle + \frac{1}{\langle I\rangle^2}\sum_k\langle i_k(t)i_k(t+\tau)\rangle \tag{2.19}$$

Nous venons de voir que pour $\tau = 0$ le second terme de l'équation s'annule. En effet, chaque émetteur pris séparément ne peut émettre deux photons simultanément. On conçoit bien que le système doit à nouveau s'exciter avant de pouvoir réémettre un photon (il faut aussi tenir compte de la durée de vie du niveau excité). L'intensité de chaque centre est identique, donc $i_k(t) = I(t)/N = i(t)$. On peut écrire la fonction d'autocorrélation au retard nul comme :

$$g_N^{(2)}(0) = \frac{1}{\langle I\rangle^2}\sum_{k\neq l}\langle i_k(t)\rangle\langle i_l(t)\rangle = \frac{N(N-1)i^2(t)}{N^2 i^2(t)} \tag{2.20}$$

$$= 1 - \frac{1}{N} \tag{2.21}$$

Cette dernière équation montre que la fonction d'autocorrélation n'est pas nulle au retard nul si plusieurs émetteurs se trouvent dans la particule. Ceci permet d'estimer leur nombre dans une certaine mesure. En effet, s'ils sont trop nombreux, on a $lim_{N\to\infty} g_N^{(2)}(0) = 1$, et l'on retrouve la distribution statistique d'une source incohérente où la fonction d'autocorrélation est égale à 1 quelque soit τ.

La cadre théorique étant posé, présentons le dispositif expérimental permettant de réaliser de telles mesures. Ce montage, basé sur celui de l'expérience Hanbury-Brown and Twiss [62], est schématisé sur la figure 2.21. Il est composé d'un objectif (O) qui collimate la lumière issue de la fibre optique provenant du microscope. Ce signal est divisé en deux par un cube séparateur (CS), puis, dans chaque branche, il passe par un diaphragme (D), un filtre passe-bas à 750 nm (F) et enfin une lentille (L). Cette dernière focalise la lumière sur la zone de détection d'une photodiode à avalanche (EG&G SPCM AQR 14, entrée non fibrée). Ces deux APDs sont reliées par un adaptateur (SIA 400, PicoQuant) à un module de comptage (PicoHarp 300, PicoQuant) qui permet d'obtenir les histogrammes de corrélation. La longueur du câble reliant l'APD 1 à l'électronique est différente de celle entre l'APD 2 et cette même électronique. Ce retard introduit volontairement permet d'avoir accès aux valeurs négatives de τ dans l'histogramme de corrélation.

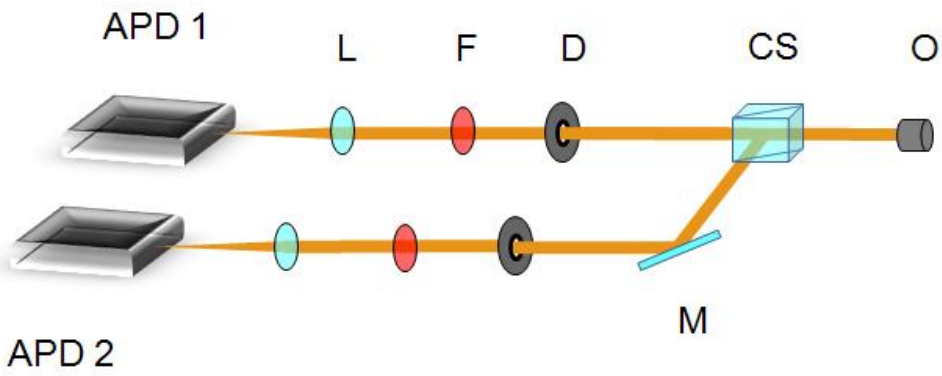

FIG. 2.21 – Schéma du montage de corrélation de photons. Il est constitué d'un objectif (O), d'un cube séparateur (CS), de deux filtres passe-bas (F), de deux diaphragmes (D) et de deux photodiodes à avalanches (APD 1 et 2).

Le rôle des filtres et des diaphragmes consiste à éliminer la diaphonie optique. En effet, lorsqu'une APD détecte un photon, l'avalanche électronique donne lieu à l'émission de photons dont la longueur d'onde est comprise entre 650 nm et environ 1 μm (le maximum d'intensité étant au delà de 750 nm). Ces photons se propagent en sens inverse et, après une réflexion sur la face clivée de la fibre optique, ils sont à leur tour détectés par les APDs. La longueur du trajet que ces photons effectuent est fixe, donc si on ne filtre pas, un pic prononcé apparaît à un τ correspondant à la longueur de ce trajet.

La façon dont fonctionne ce montage est au final assez simple : Il s'agit d'un système "Start-Stop". Une des APDs est utilisée comme déclencheur d'un chronomètre ("start"). Elle le déclenche quand elle détecte un photon. La seconde APD envoie un signal pour stopper ce chronomètre quand elle détecte à son tour un photon. Le temps mesuré entre les deux est enregistré. Ce délai entre les deux photons varie d'une mesure à l'autre. Ce cycle est répété un très grand nombre de fois et au final, l'électronique de comptage permet de tracer l'histogramme des délais $C(\tau)$. La forme de cet histogramme est la même que la fonction d'autocorrélation, mais pour vraiment obtenir celle-ci, il faut d'abord dans un premier temps normaliser $C(\tau)$:

$$C_N(\tau) = \frac{C(\tau)}{N_1 N_2 \omega T} \tag{2.22}$$

où T est le temps d'intégration total, N_1 et N_2 le nombre de coups par seconde sur chaque APD, et ω la largeur temporelle de chaque canal dans l'histogramme.

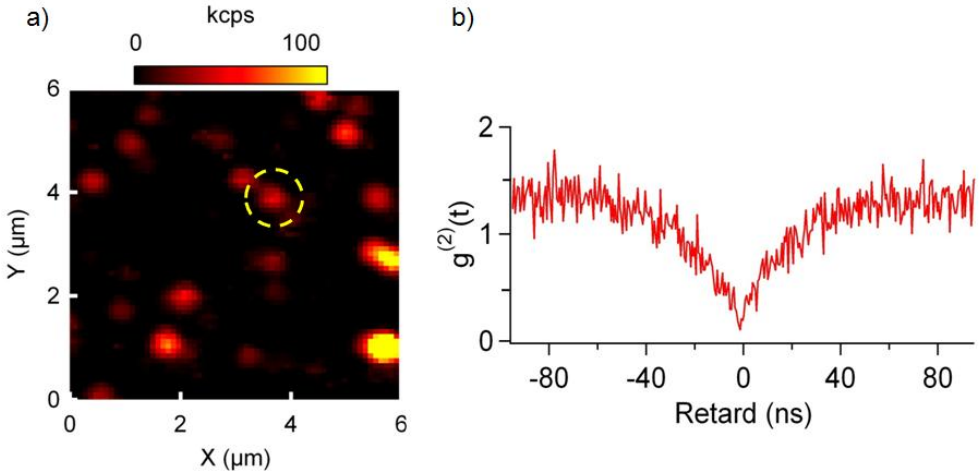

FIG. 2.22 – **a)** Image acquise en microscopie confocal de la fluorescence de nanodiamants dispersés sur une lame en silice pure. Image de 6x6 μm^2, 64x64 px^2, avec un temps d'intégration de 60 ms par pixel. **b)** Fonction d'autocorrélation d'un centre NV, tirée de l'histogramme des retards enregistré sur le diamant marqué sur l'image confocal. Temps d'intégration : 1000 s, binning : 512 ps, puissance en entrée du microscope : 2 mW, signal sur chaque détecteur : N_1=N_2=1,2.10^4 cps.s^{-1}

A ce stade là, si l'on possède un système idéal pour réaliser cette mesure, c'est-à-dire un système dans lequel il n'existe aucune source de bruit optique, alors la fonction $C_N(\tau)$ correspondrait à la fonction d'autocorrélation. Cependant, un tel système n'existe pas, et il faut corriger cette courbe des différentes sources de bruit optique pour obtenir la fonction d'autocorrélation. Celle-ci s'obtient avec l'équation suivante :

$$C_N^{corr}(\tau) = g^{(2)}(\tau) = \frac{C_N(\tau) - (1-\rho^2)}{\rho^2} \tag{2.23}$$

où ρ = S/(S+B), avec S le signal optique émis par la particule et B le bruit optique.

Prenons l'exemple de la figure 2.22 a) qui nous présente une image confocale de la fluorescence de nanodiamants, contenant des centres colorés, dispersés sur une lame en silice pure (les propriétés de ces particules seront présentées dans le chapitre 4). Ces diamants sont excités à 488 nm et nous récupérons leur fluorescence. Une mesure de corrélation de photons a été effectuée sur le diamant marqué en jaune. La courbe obtenue est montrée en b). On s'aperçoit grâce à l'équation 2.21 que le creux de la courbe descend bien

en dessous de la valeur 0.5, ce qui révèle la présence d'un seul centre émetteur à l'intérieur de la particule. Pour corriger cette courbe, Le bruit (B) a été pris sur l'image optique en un lieu libre de tout diamant. La somme (S+B) a été mesurée sur le diamant en question, nous permettant d'en déduire le signal (S). Nous pouvons constater qu'après correction, la courbe n'atteint pas exactement 0 mais plutôt une valeur proche de 0,1. Ce point sera discuté dans le chapitre 4. Un autre effet intéressant est la remontée de la courbe au dessus de la valeur 1, ce qui est plutôt inattendu. Cette remontée de la courbe met en avant le fait que le diamant émet aussi des photons groupés provenant d'un niveau métastable qui se vide lentement. Ceci s'explique en observant la structure énergétique de tels centres émetteurs qui sera discutée elle aussi dans le chapitre 4.

L'adjonction de ce module permet maintenant de travailler sur la statistique d'émission des nanoparticules fluorescentes, et notamment sur les émetteurs de photons uniques. Ceci va présenter un grand intérêt dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 3

Nanoparticules de YAG dopées au Cérium, YAG :Ce^{3+} (1%).

Sommaire

3.1 Processus d'émission 90

3.2 Méthode de synthèse : LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*) 90

3.3 Caractérisation des agrégats 94

3.3.1 Caractérisation structurale 94

3.3.2 Caractérisation optique 96

3.4 Elaboration d'une sonde active 102

3.4.1 Dépôt en bout de pointe 102

3.4.2 Imagerie intermédiaire 105

3.4.3 Vers la sonde active nanométrique 107

3.5 Perspectives 111

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les résultats de l'étude de deux types de particules que sont les sesquioxydes de terres rares dopés aux ions terres rares (Gd_2O_3 :Tb^{3+}), et les nanocristaux semiconducteurs d'InP/ZnS. Ces deux candidats n'ont pas été retenus pour réaliser une sonde active à cause d'une émission trop faible pour le premier et d'une photostabilité insuffisante pour le second. Il a donc été nécessaire de trouver une nouvelle sorte de nanoparticules fluorescentes. Ce chapitre va présenter les résultats obtenus avec des particules de YAG dopées au cérium. Comme nous allons le voir, ces nano-émetteurs remplissent toutes les conditions fixées et nous allons discuter la méthode mise en place pour obtenir une sonde active réellement nanométrique.

3.1 Processus d'émission

Le processus d'émission du cérium dans le YAG (Yttrium Aluminium Garnett : $Y_3Al_5O_{12}$) est le même que celui du terbium dans les sesquioxydes, pour cette raison nous irons assez vite sur cette partie. Là encore, le matériau présente un réseau cubique avec un paramètre de maille a=12,0 Å. La figure 3.1 a) illustre le mécanisme d'excitation et d'émission du cérium en substitution aux atomes d'yttrium. Celui-ci voit, comme dans le cas du terbium, certains de ses niveaux inclus dans le gap de la matrice de YAG (environ 8 eV). Il existe cependant une différence entre les deux ions trivalents. Dans le cas du terbium, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, la luminescence provient de transitions intra-configurationnelles de l'orbitale 4f, avec pour conséquence des durées de vie du niveau excité de l'ordre de la milliseconde [30]. L'ion cérium dans l'état trivalent fluoresce par l'intermédiaire d'une transition du type $5d^1 \rightarrow 4f^1$ autorisée à l'ordre dipolaire électrique. Ceci permet donc d'avoir une transition très intense et rapide avec une durée de vie du niveau excité de seulement quelques dizaines de nanosecondes (τ<70 ns dans le matériau massif) [64] et un rendement quantique de l'ordre de 70%. Dans le cas d'une nanoparticule, le rendement quantique est au mieux de l'ordre de 54%, et la durée de vie du niveau excité chute aux alentours de 30 ns [65], ce qui semble beaucoup plus prometteur que Gd_2O_3 :Tb^{3+}.

Contrairement à l'orbitale 4f qui est écrantée et protégée de l'extérieur par les couches $5s^2$ et $5p^6$, la couche 5d du cérium est extrêmement sensible à son environnement, et notamment au champ cristallin. Ceci conditionne donc la position de l'émission de l'ion, qui dépend du matériau dans lequel il se trouve. Ce point sera abordé lorsque nous traiterons le cas des nanoparticules que nous avons synthétisées. Dans le cas du YAG cristallin massif, comme le montre la figure 3.1 b), cette émission est piquée à environ 560 nm et elle présente une largeur à mi-hauteur du spectre supérieure à la centaine de nanomètres à cause du couplage avec le réseau. L'excitation se fait avec une raie laser à 458 nm.

3.2 Méthode de synthèse : LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*)

Cette méthode a déjà été évoquée un peu plus tôt dans le manuscrit. Il s'agit d'une méthode physique dont le concept et la technique sont accessibles pour le lecteur dans la référence [66]. Cette technique, mise en place à

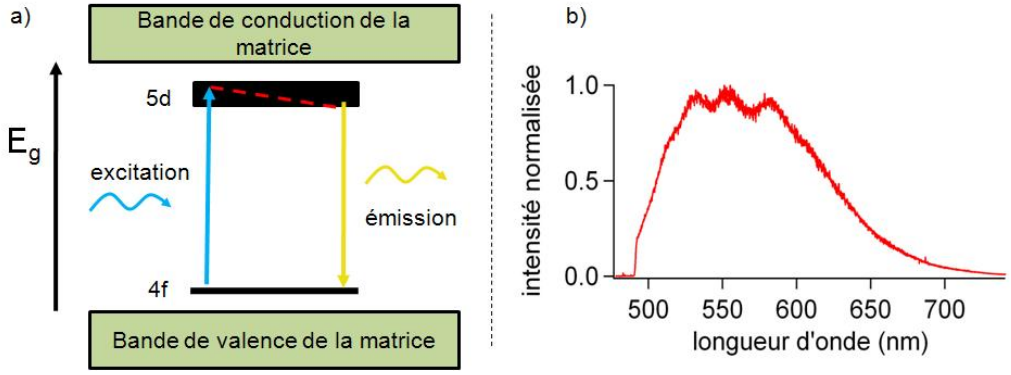

FIG. 3.1 – **a)** schéma de principe des niveaux d'énergie de l'ion cérium inclus dans une matrice de YAG. L'excitation se fait directement entre des niveaux de l'ion et non par l'intermédiaire de la matrice cristalline. **b)** Spectre de photoluminescence réalisé en confocal sur le cristal de YAG dopé au cérium à partir duquel est réalisée la cible pour la LECBD. Temps d'intégration : 180 s, puissance en entrée de l'objectif : 100 μW. Le spectre présente une structure qui n'est pas due à l'émission du cérium, mais à la transmission du filtre passe-haut (488 nm) utilisé.

Lyon au PLYRA (Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats), repose sur une vaporisation laser suivie d'une détente adiabatique. Elle permet d'obtenir des agrégats de tous types de matériaux, même les plus réfractaires comme celui étudié dans le chapitre 1. L'avantage d'utiliser une méthode physique vient du fait qu'il est possible de contrôler les propriétés des agrégats produits comme leur taille et la dispersion en taille. De plus, une telle méthode permet d'atteindre en théorie une grande pureté dans la composition des clusters. En comparaison, les voies dites chimiques permettent de produire des nano-objets en plus grandes quantités. Il faut ajouter aussi que lors des synthèses chimiques, les particules voient leur surface polluée par des composés chimiques, qui peuvent être des ligands (comme InP/ZnS), des surfactants ou autres. Ceci peut être un désavantage si on cherche à étudier les propriétés physiques fondamentales de la particule, mais cela peut être aussi un avantage comme nous le verrons dans le chapitre 4. Précisons tout de même qu'une publication de 2007 rapporte la synthèse par voie chimique de nanoparticules de YAG d'une taille inférieure à 10 nm [67].

La figure 3.2 présente le bâti de dépôt par LECBD. Nous allons décrire son fonctionnement un peu plus précisément. Le faisceau d'un laser YAG doublé en fréquence à 532 nm et fonctionnant en mode impulsionnel avec un

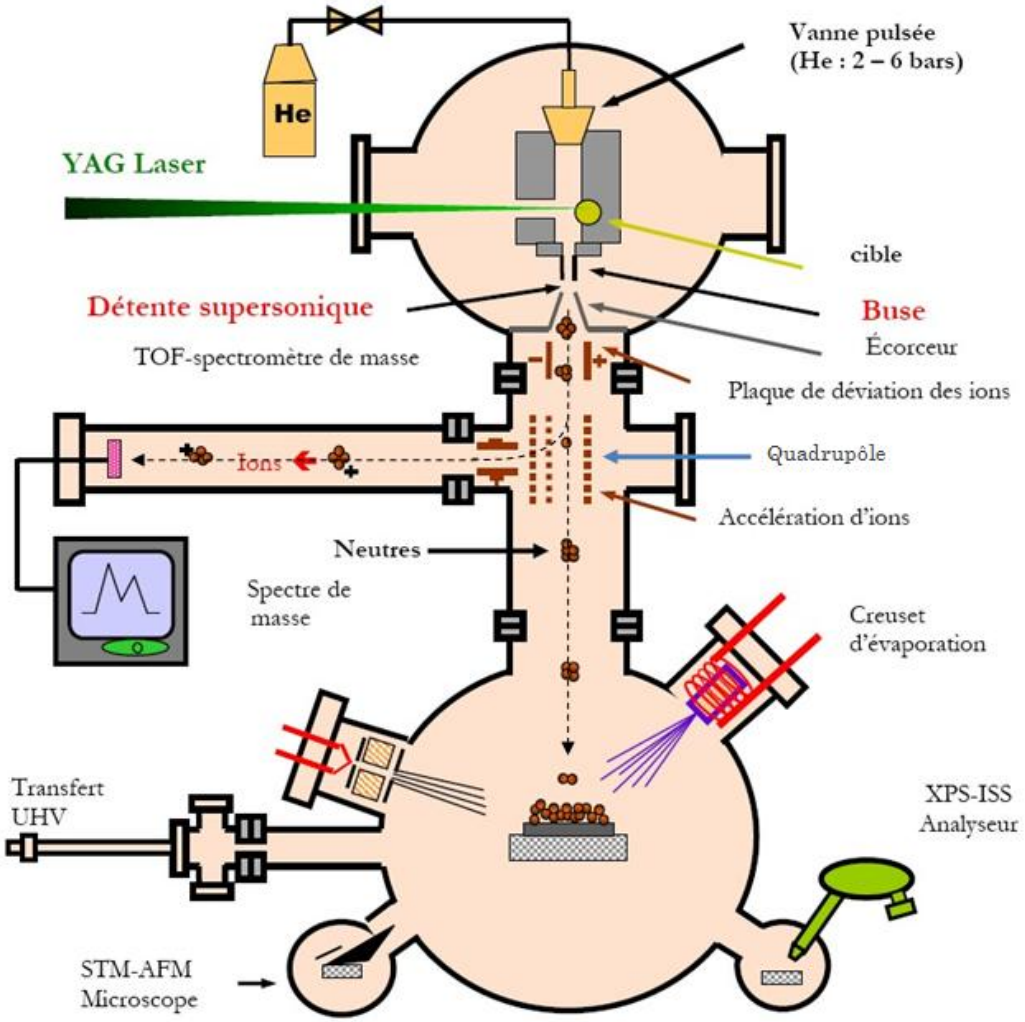

FIG. 3.2 – Schéma d'ensemble du dispositif de dépôt d'agrégats par LECBD.

taux de répétition de 10 Hz est focalisé sur une cible constituée du matériau dont on souhaite obtenir des agrégats. Cette cible est réalisée en broyant le matériau cristallin massif très finement, puis la poudre obtenue est compactée et frittée sous la forme d'un disque fin. Enfin, la cible est recuite pendant 48h à 1200°C. L'énergie du laser est d'environ 20 mJ par impulsion, ce qui représente une densité d'énergie très importante sur une durée très courte (10 ns). Le laser étant focalisé, la taille de la tâche de lumière est d'environ 1 mm^2. La puissance que l'on obtient est très grande et suffisante pour arracher des atomes et des ions à la cible, permettant de constituer un plasma de haute température en surface de celle-ci dont la stoechiométrie est la même que celle du matériau massif. Durant le processus, la cible est en mouvement afin d'ablater l'ensemble de la surface.

En parallèle, un gaz neutre est injecté soit de façon continue soit de façon pulsée (dans ce cas là par une vanne pulsée synchronisée avec le tir laser). Dans la majorité des cas il s'agit d'hélium sous une pression de 2-3 bars et à température ambiante. L'effet de ce gaz est de refroidir le plasma et d'enclencher la nucléation des agrégats. Il existe une différence de pression de 9 ordres de grandeur entre cette chambre de nucléation et la chambre de dépôt. Les clusters sont entrainés hors de cette chambre de nucléation par le gaz neutre et l'ensemble gaz-agrégats subit une détente adiabatique dans le vide de la chambre de dépôt à travers la buse de sortie de la chambre de nucléation. Cette nucléation des clusters se poursuit durant la détente supersonique entre les deux chambres, et dans le même temps ceux-ci se thermalisent aussi grâce aux collisions avec les atomes du gaz. A ce stade là, le processus de refroidissement des clusters correspond à une trempe d'une vitesse d'environ 10^8 à 10^{10} K/s. En théorie, des agrégats stables doivent être formés avec la même stoechiométrie que celle de la cible. Cependant dans de telles conditions hors équilibre thermodynamique, des structures métastables peuvent aussi se former. Enfin, nous pouvons préciser qu'un écorceur est placé en sortie de la chambre de nucléation afin de collimater le faisceau d'agrégats et d'éliminer la majeure partie du gaz porteur. Ceci présentera un intérêt dans la suite de ce chapitre où le dépôt sur pointe sera notamment abordé.

Cette méthode de dépôt présente de très bonnes performances pour synthétiser des clusters de toutes sortes, cependant le contrôle de la taille de ces objets ou de leur stoechiométrie, pour les clusters composés de nombreux éléments, n'est pas chose aisée. Voici quelques paramètres sur lesquels nous pouvons jouer pour obtenir les agrégats souhaités :

- La pression de gaz et surtout le fait ou non de l'injecter de façon pulsée ou continue conditionne la nucléation des agrégats

- Il est aussi possible de jouer sur la puissance et/ou la focalisation du laser. La densité d'excitation peut être plus ou moins forte et donc la température plus ou moins élevée aussi, ce qui influe sur le plasma.

Si l'on se reporte à la figure 3.2, on voit qu'il est possible de trier les agrégats en masse. Les clusters chargés sont sélectionnés en vol par un quadrupôle qui dévie leur course. Pour une tension de déviation appliquée, seuls des clusters chargés possédant une certaine taille voient leur trajectoire intercepter l'échantillon.

Il est intéressant de préciser que la mesure de l'épaisseur du dépôt pour les agrégats neutres se fait par l'intermédiaire d'une microbalance à quartz. Celle-ci donne une épaisseur équivalente, correspondant à un film mince homogène non poreux, qu'il faut convertir pour avoir une densité d'agrégats sur la surface de l'échantillon. Enfin, le dernier point important vient du fait que ces clusters synthétisés possèdent une énergie cinétique assez faible. Bien que le jet soit supersonique, l'énergie cinétique par atome est inférieure à l'énergie de liaison par atome. Ceci veut dire que lorsqu'ils percutent la surface de l'échantillon sur lequel ils se déposent, les agrégats ne se fragmentent pas, et ils conservent les propriétés structurales qu'ils ont acquises en vol.

Intéressons nous maintenant plus particulièrement aux agrégats de YAG dopés au cérium synthétisés par cette méthode.

3.3 Caractérisation des agrégats

3.3.1 Caractérisation structurale

Bien que la méthode de synthèse présentée dans la partie précédente soit extrêmement efficace, produire des agrégats à partir d'un matériau ternaire, voire quaternaire si on tient compte du cérium, n'était à priori pas quelque chose de trivial. De plus, comme nous l'avons précisé précédemment, les propriétés d'émission du cérium varient en fonction de son environnement cristallographique. C'est pour cette raison que les agrégats produits ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (TEM) qui permet d'avoir accès à la taille et au caractère cristallin ou non des clusters, et par spectroscopie XPS (*X-rays Photoelectron Spectroscopy*) qui donne une information sur la composition chimique et la stoechiométrie.

La figure 3.3 présente un cliché en microscopie TEM des clusters sur une

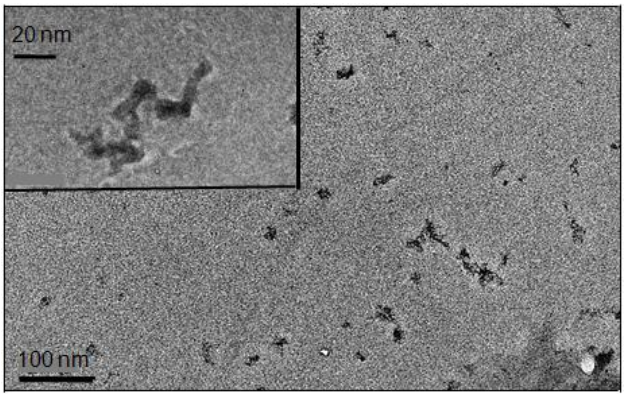

FIG. 3.3 – Images TEM de nanoparticules de YAG dopées au cérium. Les clusters ont tendance à s'agréger sur la surface. Sur le grossissement inséré dans l'image principale, il est possible de distinguer des agrégats de 10 nm dont on ne peut observer les plans atomiques.

surface de carbone amorphe. Ces images ont été acquises au LPMCN à Lyon avec un microscope TOPCON particulièrement adapté à l'imagerie haute-résolution. Sur l'image principale, il est possible d'observer que les clusters de YAG ont tendance à s'agréger sur la surface, ceci étant dû à leur nature ionique et aux interactions dipolaires entre chacun d'eux durant la synthèse. Ceci est confirmé par la seconde image incluse dans la principale, où l'on peut observer une chaîne d'agrégats. Ces derniers ont une taille comprise entre 8 et 10 nm, ce qui est idéal dans le cadre que nous nous sommes fixés. La seconde information qu'il est possible de tirer de l'imagerie TEM concerne la cristallinité des objets synthétisés. A ce sujet, nous n'avons pas pu observer les plans atomiques du YAG, ce qui laisse supposer que les clusters obtenus ne sont pas complètement cristallisés.

Les analyses XPS menées en parallèle sur quelques couches de clusters, déposées sur un substrat en silicium, nous ont donné une information sur la composition exacte des nanoparticules que nous avons élaborées. Ces mesures ont elles aussi été réalisées au LPMCN à Lyon (appareil CLAM 4 VG avec une résolution moyenne de 0,2 eV). Dans un souci d'éliminer la pollution de la surface de l'échantillon due à son passage à l'air, les mesures ont été effectuées *in situ* dans le bâti LECBD (figure 3.2). La figure 3.4 présente les résultats que nous avons obtenus sur les nanoparticules. Nous avons observé les pics correspondant aux niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ de l'aluminium, $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ de l'yttrium et enfin le pic du niveau 1s de l'oxygène. Cependant, nous n'avons pas observé de pic correspondant à l'état trivalent du cérium. Nous

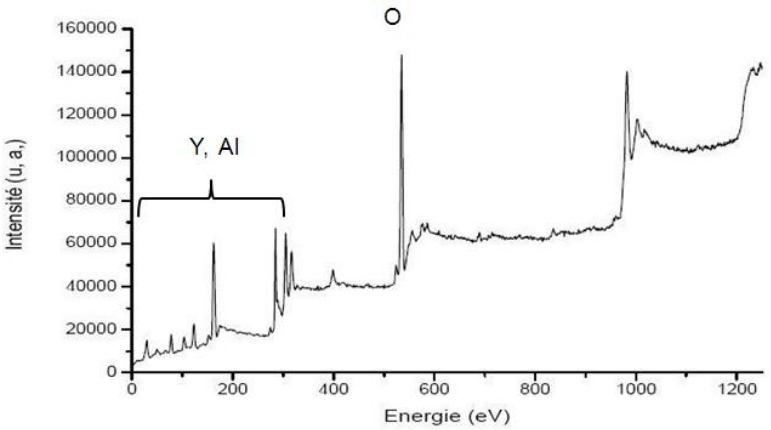

FIG. 3.4 – Spectre XPS obtenu sur un film mince d'agrégats de YAG dopés au cérium déposé sur un substrat en silicium.

pouvons supposer que la contribution du cérium est trop faible pour être détectée, ceci pouvant être expliqué par le faible taux de dopage de l'ordre de 1%. Au final, la stoechiométrie que nous obtenons ($Y_3Al_5O_{16}$) est proche de celle de la cible ($Y_3Al_5O_{12}$), bien qu'il y ait un léger surplus en oxygène. Cette petite variation dans la stoechiométrie apparaît dans la phase critique de nucléation dans le bâti de LECBD. La principale explication que nous pouvons avancer repose sur le fait que quatre éléments chimiques sont impliqués dans le mécanisme de nucléation, le rendant plus complexe que pour des clusters où moins d'éléments sont présents [68, 69]. Nous avons tenté de corriger cela en jouant sur les paramètres cités plus tôt (pression du gaz, focalisation du laser, ...), mais nous avons obtenu cette composition pour nos clusters de façon reproductible.

Les informations données par la microscopie TEM et par l'analyse XPS semblent donc être corrélées. Il apparaît que la petite déviation au niveau de la stoechiométrie est responsable d'une cristallinité dégradée pour les agrégats que nous avons synthétisés. Cette information va avoir son importance dans la partie que nous allons aborder maintenant.

3.3.2 Caractérisation optique

Bien que les nanoparticules qui ont été mises au point présentent déjà des caractéristiques intéressantes comme une taille aux alentours de 10 nm, et une émission a priori stable (avec plusieurs dizaines d'ions dopants) dans le

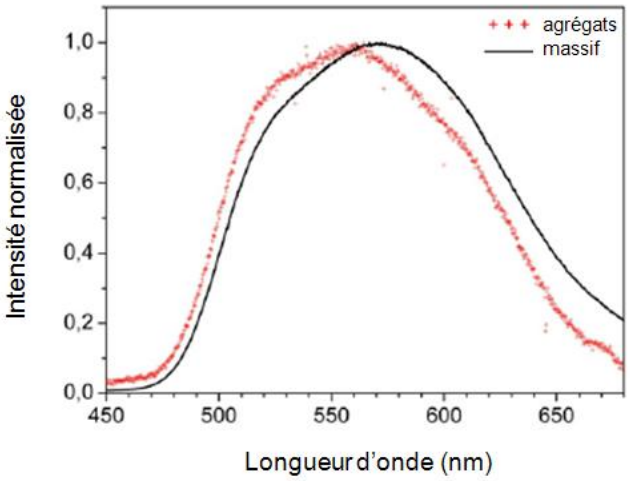

FIG. 3.5 – Spectres de cathodoluminescence du matériau massif (noir) et des agrégats (rouge). Energie d'excitation de 5 keV sur une tâche d'environ 1 mm^2, avec un courant fixé à 0,5 μA.

visible, les propriétés optiques restent encore à vérifier. Dans la littérature, d'autres groupes ont réussi à mettre au point, par des voies non physiques, des particules de YAG dopées au cérium pour lesquelles ils ont observé des décalages vers le bleu des plages d'absorption et d'émission [70, 71, 72]. Avant les études optiques, la question restait ouverte pour les nanoparticules que nous avions synthétisées.

Dans un premier temps, les propriétés de luminescence ont été comparées avec celles de la cible de YAG (figure 3.5). En effet, il est bien connu que la luminescence des ions Ce^{3+}, dans des structures grenat incomplètes, peut être éteinte à cause des défauts du réseau qui peuvent être liés par exemple à la proximité de la surface dans le cas d'une nanoparticule [65]. Bien que des effets d'extinction et des décalages en fréquence de l'émission du cérium existent à cause de la sensibilité de celui-ci à son environnement cristallographique, le fait que les agrégats synthétisés ne soient pas complètement cristallins ne semble pas trop influer sur le spectre d'émission. En effet, la figure 3.5 nous permet d'observer que le spectre de cathodoluminescence des clusters est quasiment le même que celui de la cible. Une des raisons probables est que la plupart des ions cérium se trouvent dans un environnement local qui est celui du YAG, même si à l'échelle de la nanoparticule nous n'observons pas un ensemble cristallin. La seule différence entre les deux spectres est un léger décalage vers le bleu de l'émission des clusters. Deux explications

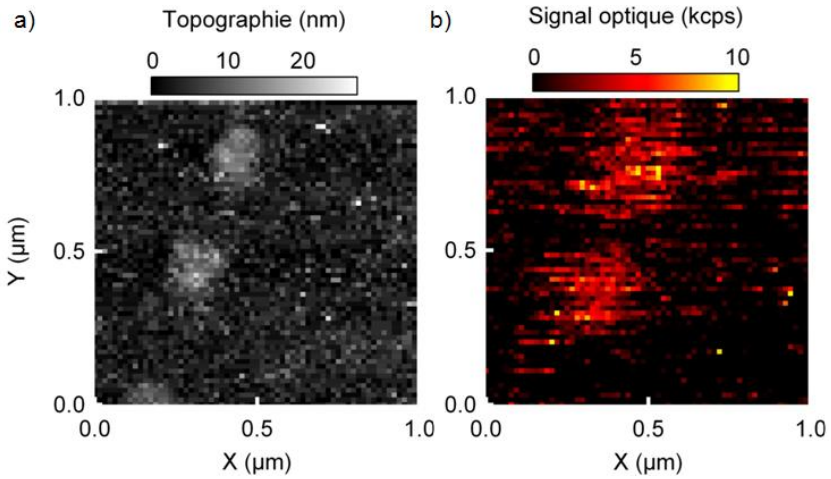

FIG. 3.6 – **a)** image topographique et **b)** image optique en fluorescence d'agrégats de 10 nm déposés par LECBD sur une lame en silice pure. Images de 1x1 μm^2, 64x64 px^2 avec pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée est de 23 μW et un temps d'intégration de 150 ms, avec un filtre passe-haut à 488 nm et une excitation à 458 nm.

peuvent être avancées :

- Soit le cérium se trouve sur des sites identiques à ceux du matériau massif, et dans ce cas le fait que le YAG soit sous la forme de nanoparticules donne lieu à l'apparition d'une pression de surface (figure 3.5) qui contraint le réseau et donc décale légèrement l'émission du cérium par l'intermédiaire du champ cristallin.

- Soit les ions sont placés sur des sites très légèrement différents à cause de la stoechiométrie elle aussi différente, et donc le cérium étant sensible à son environnement, là encore par l'intermédiaire du champ cristallin l'émission est décalée. Pour préciser l'importance de cet environnement, il faut savoir que le cérium peut émettre dans l'UV quand il est inclus dans une matrice de YAP ($YAlO_3$) [73], mais il peut aussi émettre dans le rouge dans les sulfides [74].

Des informations additionnelles sont obtenues en imageant ces nanoparticules en microscopie NSOM en transmission. Comme nous l'avons expliqué plus tôt, un des avantages de cette microscopie est de pouvoir acquérir une image optique et une image topographique simultanément. La figure 3.6 présente une image NSOM b) en fluorescence d'agrégats déposés directement

sur une lame de microscopie en silice pure dans le bâti de LECBD, ainsi que l'image topographique a). Pour acquérir ces images, nous avons utilisé une pointe non métallisée. Ceci permet d'avoir une information plus précise en termes de topographie, au détriment de la résolution optique (qui est ici de 200 nm tout de même) par rapport à une pointe métallisée à ouverture. L'échantillon imagé a été chauffé à 500°C à l'air pendant une heure dans le but d'agréger complètement les clusters et de rendre les structures, que l'on peut voir sur la figure 3.3, plus sphériques (plus isotropes), tout en laissant quelques agrégats isolés sur la surface. Cette étape ne change pas la composition des clusters, et elle facilite l'identification d'objets isolés. Les conséquences de ce chauffage sont l'obtention de structures dont la hauteur peut dépasser 100 nm, tout en laissant des objets d'une taille d'environ 10 nm dispersés sur la surface. Les deux images de la figure 3.6 montrent de tels objets. Une information très intéressante qui a été obtenue avec ce type d'imagerie est le fait que tous les agrégats sont fluorescents (quelque soit leur taille).

Dans l'optique de réaliser une sonde active avec ces particules, une autre information capitale est le niveau de signal émis par une particule unique. L'image optique b) nous permet de voir que pour une puissance en bout de pointe de 23 μW, le signal sur chaque agrégat est de quelques milliers de coups par seconde (environ 4-5 kcps) dans des conditions expérimentales très classiques. Nous pouvons comparer ceci avec l'émission du système coeur-coquille CdSe-ZnS qui lui émet jusqu'à dix fois plus de lumière dans les mêmes conditions, mais présente un fort clignotement et un blanchiment qui l'ont exclu pour la réalisation d'une sonde active [25]. Nous pouvons aussi comparer ce niveau de signal avec l'émission des centres colorés (NV) dans les nanodiamants, qui feront l'objet du prochain chapitre. Ces derniers sont eux aussi plus lumineux et ils présentent une bonne photostabilité, par contre leur taille moyenne autour de 25 nm est un peu moins favorable à la réalisation d'une sonde active réellement nanométrique. L'image b) de la figure 3.6 présente un bruit optique conséquent qui pourrait être assimilé à du clignotement. Ce n'est évidemment pas le cas, ce bruit intermittent provient à la fois des dopants du manteau optique de la pointe et du substrat, et de l'asservissement qui sur ces images n'était pas optimal. Si celui-ci est instable, la pointe peut changer de hauteur brusquement et l'intensité de ce bruit varie en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Ceci explique les variations du signal optique d'un pixel à l'autre sur l'image.

Pour tester la photostabilité du cérium dans les clusters synthétisés, nous avons imagé en microscopie confocale (figure 3.7) des nanoparticules isolées.

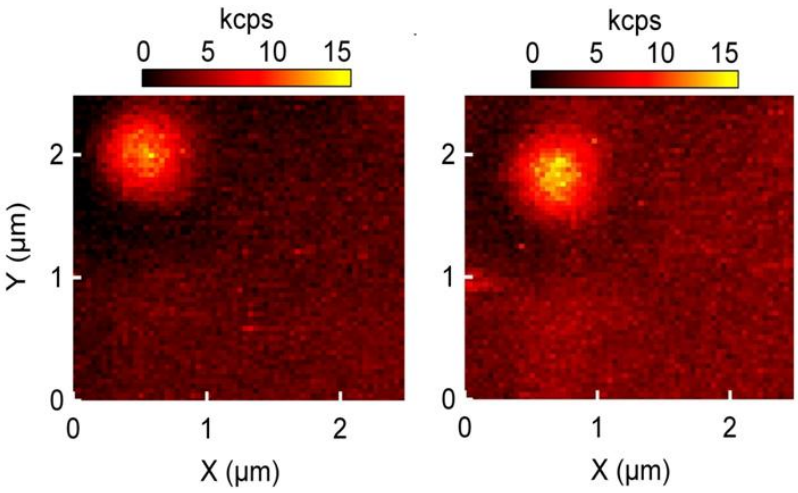

FIG. 3.7 – Images de fluorescence acquises en mode confocal sur un même objet à 30 minutes d'intervalle. 2,5x2,5 μm^2, 64x64 px^2, temps d'intégration : 70 ms, puissance d'excitation : 2 mW. La différence de position de l'émetteur d'une image à l'autre est due à la dérive thermique.

La figure 3.7 présente deux images du même objet qui ont été acquises à 30 minutes d'intervalle. Durant cette période, la nanoparticule a été illuminée continument pendant 10 minutes toujours à la puissance de 2 mW, ce qui correspond à une densité d'excitation conséquente d'environ 100 $kW.cm^{-2}$. Nous pouvons constater que les agrégats synthétisés ne présentent pas de signe de photoblanchiment comme on peut en observer avec les nanocristaux semiconducteurs [75]. Ce type de comportement a été observé que ce soit en microscopie confocale ou bien en NSOM sur toutes les zones des différents échantillons où se trouvaient des particules uniques isolées.

Pour tester le comportement de l'émission de ces clusters, une trace temporelle de 300 s, correspondant à l'émission au cours du temps, a été prise sur l'objet de la figure 3.7 durant les 10 minutes d'illumination entre les deux images. Nous avons notamment cherché à identifier un comportement se rapprochant du clignotement qui est un défaut chronique des molécules uniques et des nanocristaux semiconducteurs [23, 76]. La figure 3.8 nous permet de constater que la courbe est parfaitement droite et ne présente pas plusieurs niveaux comme c'est le cas lors d'une émission intermittente, et cela sur une durée de 300 secondes. Afin de vérifier que le clignotement ne se fait pas sur des échelles de temps plus courtes que la taille d'un canal d'acquisition (100 ms), une partie de la courbe présentée sur la figure 3.8, équivalente à 2 secondes, a été agrandie, avec une taille de canal de seulement 1 ms. Là encore,

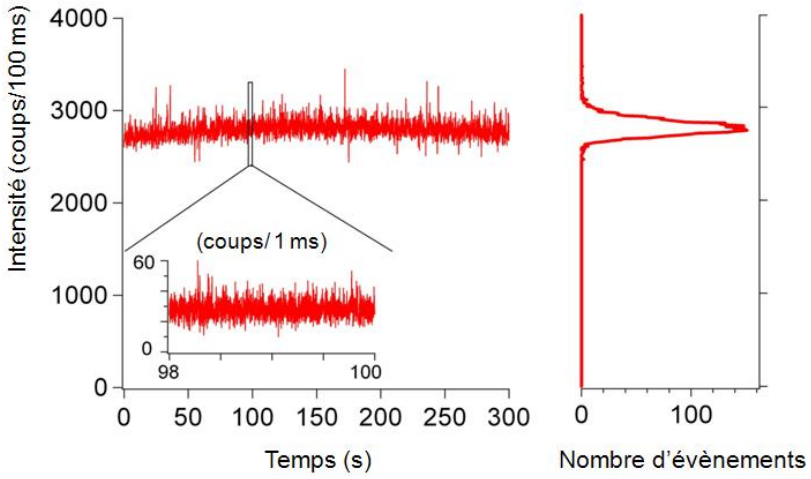

FIG. 3.8 – Trace temporelle prise sur la particule de la figure précédente. L'acquisition de son émission a été faite entre les deux images. Temps d'acquisition en chaque canal (τ) : 100 ms, puissance d'excitation : 2 mW. La courbe insérée correspond à un zoom sur 2 secondes ($\tau = 1$ ms). Sur la droite, la courbe correspond à un histogramme des photons détectés en provenance de la nanoparticule, sur l'ensemble des 300 secondes.

comme sur toutes les autres mesures effectuées sur différents échantillons, on a pu constater que la courbe ne présente pas différents niveaux, preuve de la stabilité de l'émission de ces clusters. D'une manière générale, comme c'était le cas aussi pour les agrégats de Gd_2O_3 :Tb^{3+}, la très bonne photostabilité de ces nanoparticules dopées au cérium est en accord avec le fait qu'il y a un grand nombre d'émetteurs profonds (au sens électronique du terme) dans la matrice (plusieurs dizaines, voire centaines) mais aussi avec le fait que ces particules sont des oxydes par nature et qu'elles ne sont donc en théorie pas soumise au phénomène de photo-oxydation.

Nous aurions pu procéder à un dernier test en utilisant le montage de corrélation de photons pour tenter de connaître le nombre d'émetteurs présents dans la matrice, mais comme nous venons de l'indiquer ce nombre est beaucoup trop grand pour que l'on puisse distinguer un creux au retard nul dans la fonction d'autocorrélation de la particule. Nous nous retrouverions dans le cas où l'on a une distribution statistique équivalente à celle d'une source incohérente où la fonction d'autocorrélation est égale à 1 quelque soit τ.

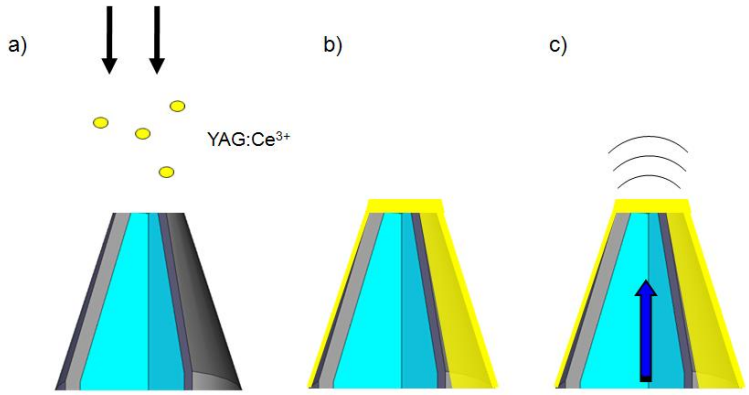

FIG. 3.9 – Schéma du dépôt d'agrégats de YAG :Ce^{3+} en bout de pointe métallisée. Seuls les nano-objets situés en face de l'ouverture optique sont excités et fluorescent.

Ces nanoparticules de YAG dopées au cérium présentent toutes les caractéristiques pour remplir le rôle d'une sonde active. Elles sont assez fluorescentes pour travailler au niveau d'une particule unique, elles sont très photostables et possèdent une taille idéale. Nous allons maintenant aborder la méthode mise en place pour réaliser une sonde active à base d'agrégats de YAG :Ce^{3+} (1%).

3.4 Elaboration d'une sonde active

3.4.1 Dépôt en bout de pointe

Le fait de produire ces nanoparticules dans un bâti ultra-vide ne laisse pas forcément la possibilité de venir fonctionnaliser chimiquement leur surface pour une éventuelle accroche en bout de pointe par l'intermédiaire de liaisons covalentes comme il est possible de le faire avec des objets synthétisés par voie chimique. Nous avons donc mis en place une approche novatrice qui n'a jamais été considérée auparavant, afin de tirer avantage de la technique LECBD.

Le principe de réalisation consiste à venir déposer directement les clusters à l'apex d'une pointe métallisée qui a été placée dans l'axe du flux de particules comme le présente la figure 3.9 a). Typiquement la façon de procéder est la suivante : une pointe métallisée, avec une ouverture à l'apex d'environ 400 nm est sélectionnée. Le choix d'une pointe métallisée permet de localiser l'excitation dans une petite région de l'espace et seuls les agrégats déposés en

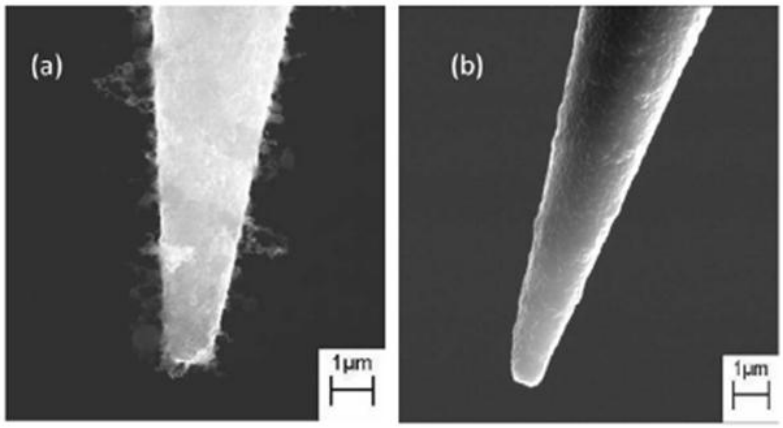

FIG. 3.10 – **a)** Clichés MEB d'une pointe métallisée sur laquelle un dépôt de nanoparticules de YAG d'une épaisseur équivalente de 10 nm a été réalisé. **b)** Cliché MEB d'une pointe métallisée nue.

face de celle-ci sont excités comme schématisé sur la figure 3.9 c). En effet, le manteau métallique empêche les particules déposées en dehors de l'ouverture d'être excitées. Le choix d'une grande ouverture en bout de pointe n'est évidemment pas dicté par la résolution optique car ce n'est pas encore le but ici, mais plutôt par la possibilité d'injecter une grande quantité de lumière sans détériorer le manteau métallique. La sélection de la taille de l'ouverture se fait en ajustant l'épaisseur de MgF_2 déposé, avec une vérification de la distribution d'intensité angulaire en champ lointain comme expliqué dans le chapitre 2 [23, 76].

Cette pointe est donc placée dans le réacteur LECBD, et les paramètres de celui-ci sont ajustés pour déposer l'épaisseur d'agrégats souhaitée. A ce sujet, nous avons conçu un support spécial adapté au bâti de dépôt, notamment au niveau de la compacité. Ce dernier permet de venir placer quatre pointes dans la zone où les clusters se déposent. L'écorceur placé en sortie de la chambre de nucléation collimate plus ou moins le faisceau de particules, mais celui reste tout de même divergent, et au niveau de la chambre de dépôt la zone sur laquelle les clusters se déposent correspond à une surface de 2x2 cm^2. C'est à cet endroit là que sont placées les pointes. Comme nous pouvions le supposer et comme le confirme le cliché MEB de la figure 3.10 a), on peut constater que les agrégats peuvent avoir tendance à s'agréger sous forme de fils probablement encore à cause de leur caractère ionique et des interactions dipolaires entre eux. Dans ce cas, les premiers clusters déposés

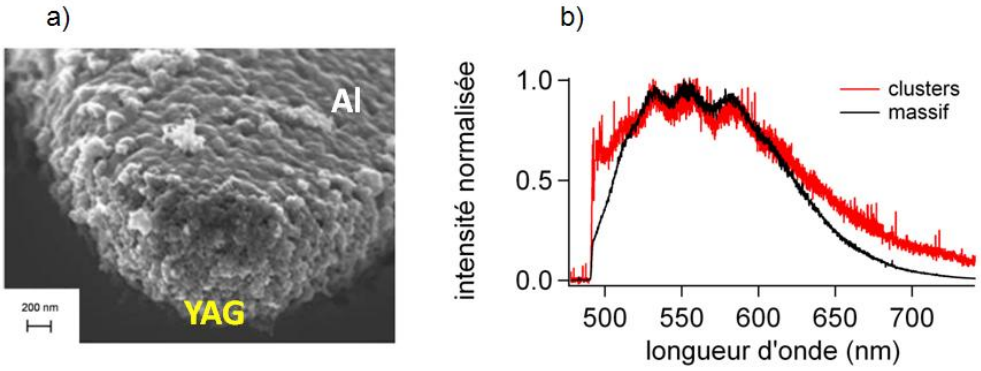

FIG. 3.11 – **a)** Cliché MEB de l'apex d'une pointe métallisée sur laquelle il est possible de distinguer les nanoparticules de YAG obstruant l'ouverture. **b)** Spectres normalisés de la cible utilisée pour la LECBD (courbe noire, temps d'intégration : 180 s, puissance en entrée de l'objectif en mode confocal : 100 μW) et des agrégats présents en bout de pointe (courbe rouge, temps d'intégration : 180 s, puissance en sortie de pointe : 900 μW). Les deux spectres ont été acquis avec un filtre passe-haut à 488 nm responsable de la structuration des courbes.

sur la surface d'aluminium semblent jouer le rôle de centres de nucléation. Ce type de comportement a été observé quelques fois mais pas systématiquement. Le second cliché MEB de la figure 3.10 b) permet de se rendre compte de ce que peut être l'état de surface d'une pointe métallisée avant un dépôt. Au final, il est peut être utile de préciser encore une fois que seuls les agrégats faisant face à l'ouverture optique contribueront au signal de fluorescence.

Pour valider cette étape dans la réalisation d'une sonde réellement nanométrique, nous avons vérifié qu'il était possible de collecter le signal de fluorescence du cérium en injectant une lumière excitatrice dans les pointes recouvertes par LECBD. La figure 3.11 a), qui présente un cliché MEB de clusters de YAG obstruant l'ouverture optique d'une pointe, illustre ce propos. En effet, la méthode développée permet de déposer à l'apex de la pointe optique des agrégats possédant les qualités requises pour réaliser une sonde active, encore faut-il pouvoir venir les exciter et travailler avec leur fluorescence et notamment avec leur champ proche dans de futures étapes d'imagerie. Pour vérifier ceci, plusieurs pointes recouvertes de YAG ont été testées. La raie laser à 458 nm a été injectée dans les fibres-pointes afin d'exciter la transition concernée du cérium, et le signal a été collecté en champ lointain par l'objectif avant d'être redirigé vers le spectromètre comme expliqué dans le chapitre 2. La figure 3.11 b) montre les résultats obtenus pour les

différents tests. La courbe noire correspond au spectre de la cible de YAG dopée cérium et sert de référence, tandis que la courbe rouge correspond au signal collecté en bout de pointe. Ce spectre, correspondant à l'émission du cérium, a été observé pour la quasi-totalité des pointes traitées. Le véritable niveau de signal n'apparaît pas car la courbe a été normalisée, mais celui-ci est conséquent, en rapport avec l'excitation qui l'était aussi. A la différence des spectres de cathodoluminescence, le décalage vers le bleu de l'émission est un peu plus difficile à distinguer mais semble encore présent.

Il est donc possible de détecter le signal en provenance du cérium dans des conditions expérimentales tout à fait standard. Des travaux récents présentaient une méthode pour venir fixer un très grand nombre de nanoparticules en forme de bâtonnets de Gd_2O_3, dopées avec des ions Eu^{3+}, au bout d'une pointe AFM par une technique de trempage [77]. Là aussi les auteurs détectent la fluorescence des émetteurs, mais aucune image optique n'est présentée. De plus, pour des raisons de durées de vie trop longues comme nous avons pu le rencontrer avec le terbium, il est quasiment impossible d'envisager de l'imagerie avec seulement quelques nano-objets. Nous proposons ici de franchir une étape dans la partie suivante où des images optiques en champ proche sont acquises avec des pointes recouvertes de YAG :Ce^{3+}.

3.4.2 Imagerie intermédiaire

Ces pointes ont été utilisées pour acquérir des images tests en champ proche sur des structures métalliques, et ceci dans le but de valider notre méthode basée sur le YAG :Ce^{3+} pour la réalisation de sondes actives.

L'échantillon qui a été utilisé pour ces expériences a été mis au point durant la thèse de Yannick Sonnefraud [25]. Il s'agit de structures en or réalisées par lithographie électronique sur un substrat transparent en silice pure. Ces structures sont visibles sur le cliché MEB de la figure 3.12. Plus précisément, les motifs sont des disques d'un diamètre de 400 nm et d'une hauteur de 40 nm, séparés les uns des autres par un gap de 200 nm au sein de la même ligne. Les pointes utilisées présentent toutes une ouverture optique d'environ 400 nm, et différentes épaisseurs s'étalant entre 10 et 40 nm ont été déposées pour acquérir des images. La figure 3.13 présente une image en transmission (avec en a) la topographie et en b) l'image optique) acquise dans la bande spectrale d'émission du cérium. Un filtre optique passe-bande centré à 582±40 nm a été utilisé pour s'assurer que le signal collecté provient bien de la fluorescence du cérium et non d'un signal optique parasite.

Avant d'acquérir une image, la pointe est approchée en asservissement,

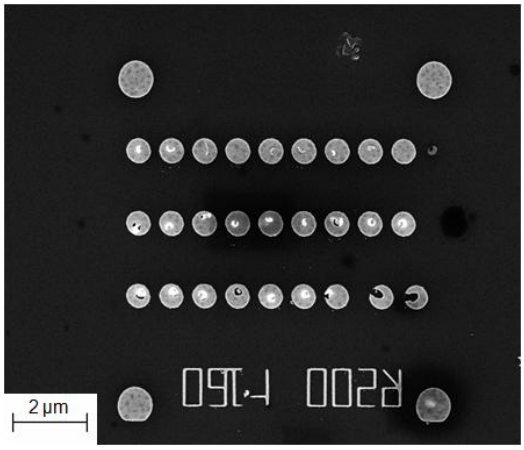

FIG. 3.12 – Cliché MEB de disques d'or réalisés par lithographie électronique sur un substrat en silice pure. Ces structures affichent une hauteur de 40 nm.

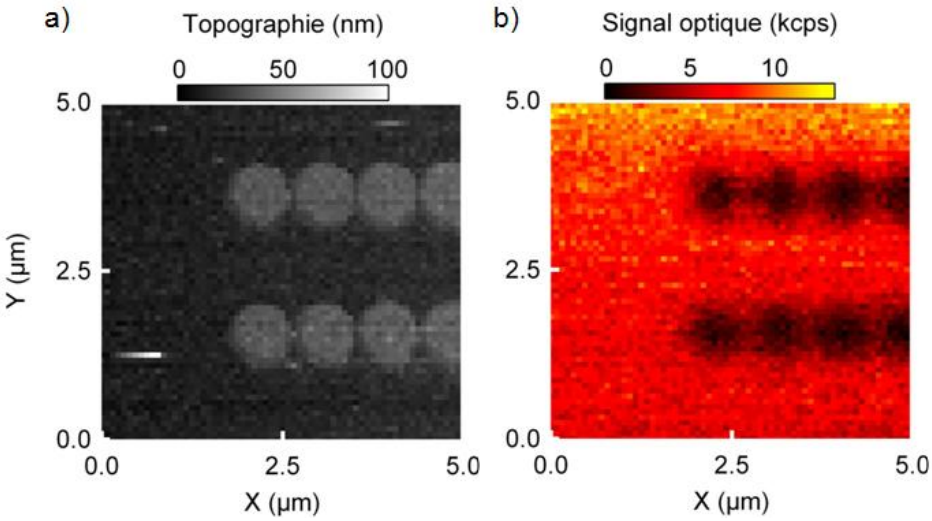

FIG. 3.13 – **a)** Image topographique et **b)** image optique NSOM en transmission dans la bande spectrale correspondant à l'émission du cérium. Images de 5x5 μm^2, 64x64 px^2 avec pour l'image optique, une puissance en sortie de la pointe métallisée de 1,4 μW et un temps d'intégration de 20 ms, avec un filtre passe-bande entre 542 et 622 nm et une excitation par la pointe à 458 nm.

et un spectre en champ proche (on a donc les composantes propagatives et évanescentes qui contribuent au signal) est enregistré comme ultime vérification. La structure est ensuite imagée simultanément en topographie et en optique (figure 3.13) avec une puissance à l'apex de la pointe de seulement 1,4 μW et un temps d'intégration par pixel lui aussi assez court (20 ms). Si l'on se focalise sur l'image optique, nous pouvons constater que le signal en provenance du cérium est assez intense pour laisser apparaître les disques en or opaques sous la forme de tâche noires et ceci avec un bon contraste. Concernant la résolution latérale optique, elle est de l'ordre de la taille de l'ouverture en bout de pointe, ce qui laisse penser que la totalité de celle-ci est recouverte voire complètement obstruée (comme sur la figure 3.11) par des agrégats. Rappelons que les clusters déposés sur la métallisation ne sont pas excités et donc n'émettent pas de photons. Ici la résolution topographique n'a que peu d'importance, la convolution entre la pointe et la structure étant grande.

Pour en revenir au signal en provenance du cérium, bien que la densité d'excitation et le temps d'intégration soient relativement peu élevés, on peut constater sur l'image optique que le niveau de signal observable sur la partie transparente de l'échantillon est relativement élevé (aux alentours de 6 kcps). Ces expériences étant menées dans des conditions assez standard, cette information est capitale. Ceci permet d'envisager une réduction du volume émetteur à l'apex de la pointe sans rencontrer de problème de détection du signal, car nous avons la possibilité d'augmenter la puissance d'excitation et le temps d'intégration. Cette hypothèse est confirmée par le fait que nous avons été capables d'imager des particules uniques en NSOM [78]. Nous allons maintenant discuter la méthode envisagée pour réduire ce volume de nano-objets émetteurs en bout de pointe.

3.4.3 Vers la sonde active nanométrique

Dans l'optique d'obtenir un volume émetteur réellement nanométrique en bout de pointe, une possibilité aurait pu être d'utiliser des pointes ayant des ouvertures optiques petites (par exemple de l'ordre de 100 nm), et d'y déposer des agrégats durant un temps très court, en espérant qu'un seul cluster soit venu se placer face à l'ouverture. Le tri en masse offert par le bâti de LECBD pourrait avoir un rôle à jouer à ce niveau là. Le problème de cette méthode est qu'elle ne serait à priori pas contrôlée et donc peu reproductible. Même en effectuant le dépôt sur un temps extrêmement court, il est difficile voire impossible de quantifier la densité de nanoparticules qui peut se trouver sur la pointe. De plus, ceux-ci se déposent de façon aléatoire ce qui rendrait cette méthode très hasardeuse.

Nous nous sommes donc orientés vers une approche que l'on pourrait qualifier de "top-down" (contrairement à celle "bottom-up" que nous présenterons dans le chapitre 4) qui implique l'utilisation d'un microscope MEB couplé à un faisceau d'ions focalisés (FIB) adapté à la gravure. Cette méthode novatrice est présentée par le schéma de la figure 3.14 a). L'idée est de venir retravailler l'apex de la pointe en abrasant de la matière par l'intermédiaire des ions gallium et donc de ne laisser qu'une petite excroissance au bout de laquelle se trouvera seulement un nombre très réduit d'agrégats de YAG dopés au cérium. La géométrie attendue devrait être proche de celle réalisée par l'équipe de N. van Hulst pour des nano-antennes en bout de pointe [79]. La dimension latérale de cette tige est en théorie conditionnée par la résolution de gravure du FIB et par les dérives qui pourraient apparaître du fait que la silice ne permet pas d'évacuer les charges. A priori, il semble difficile d'obtenir des dimensions permettant de travailler avec seulement un cluster unique, mais des tailles de l'ordre de 30 nm peuvent être envisagées, ce qui permettrait d'avoir une source de lumière très localisée couplée à une très bonne résolution topographique.

La figure 3.14 b) présente une photographie du coeur du microscope MEB-FIB (MEB Léo 1530, FIB Orsay physics, installé à Nanofab, Institut Néel) dans lequel les pointes sont imagées puis retravaillées au faisceau d'ions (J. F. Motte et T. Fournier). Ce microscope permet l'acquisition simultanée d'images en faisceau d'ions et en faisceau d'électrons. On peut constater que le canon à électrons et le canon à ions ne sont pas sur le même axe. Pour être abrasées par le FIB, les pointes sont placées à 90° par rapport au faisceau comme illustré sur la figure 3.14 a), ce qui implique qu'elles sont inclinées de 60° par rapport à l'axe du MEB. L'avantage de cette configuration, à savoir le faisceau d'ions gallium perpendiculaire à l'axe de la pointe par rapport à une gravure face à l'ouverture optique, est de ne pas doper la silice avec les ions, ce qui pourrait donner lieu à un bruit optique supplémentaire. Les différentes acquisitions de spectres prises sur des pointes après passage au FIB n'ont jamais laissé apparaître un bruit optique supplémentaire pouvant être dû à des ions gallium. Cette configuration a un désavantage, elle implique de tourner manuellement la pointe après une première étape de gravure, afin de dégager complètement l'excroissance. En pratique, cette étape n'est pas critique et a été réalisée à chaque fois sans réelle difficulté.

Des premiers essais ont été effectués sur plusieurs pointes métallisées sans dépôt de YAG dans le but de mettre en place le protocole de gravure. Les paramètres comme le temps de gravure pour éviter une trop grande dérive,

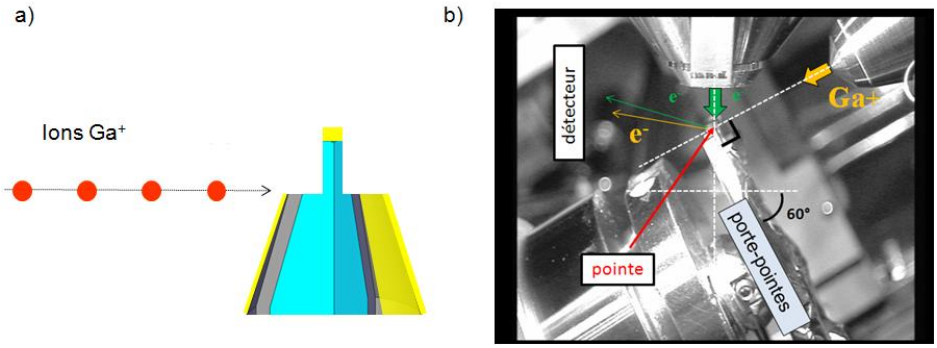

FIG. 3.14 – **a)** Schéma de principe de la reprise de l'apex d'une pointe par un faisceau d'ions focalisés (FIB). **b)** Photographie du coeur du microscope MEB-FIB où sont placées les pointes optiques recouvertes de YAG.

l'intensité du courant et bien d'autres doivent être optimisés pour obtenir la précision souhaitée. Deux images sont présentées sur la figure 3.15 sur lesquelles on peut voir que les dimensions choisies pour la découpe sont assez grandes (de l'ordre du μm) toujours dans l'optique de tester les paramètres et de vérifier la pertinence de cette méthode. Sur les deux images présentées sur la figure, nous avons été capables de laisser une excroissance ayant une dimension latérale aux alentours de la centaine de nanomètres sans difficultés particulières, ce qui laisse la possibilité de réduire cette taille. L'image b) permet d'illustrer le fait qu'il est possible d'imager simultanément avec le faisceau d'ions et le faisceau d'électrons (sauf pendant la gravure) permettant ainsi d'avoir plus d'information sur la géométrie de l'apex de la pointe. Ces différents tests ont permis de prendre en compte la dérive due à l'accumulation de charges lors des gravures, mais aussi d'avoir une fourchette de valeurs pour le courant d'ions permettant de graver assez rapidement mais aussi relativement précisément. Typiquement cette fourchette s'étale entre 100 pA et 1 nA. Cependant, comme dans le cas des travaux de l'équipe de N. van Hulst, il est nécessaire de réaliser la découpe sur des dimensions beaucoup plus petites, ne serait-ce que pour arriver à exciter sans trop de difficultés les quelques agrégats isolés. L'excroissance ne doit donc pas dépasser la centaine de nanomètres en longueur, et à peine quelques dizaines de nanomètres en largeur.

Des gravures de pointes, sur lesquelles un dépôt de YAG a été effectué, ont été réalisées par la suite en tentant d'obtenir les dimensions adéquates. Mais très vite, nous avons été confrontés à un problème qui est illustré par la figure 3.16. L'image MEB a) présente l'apex d'une pointe optique, dont l'ouverture

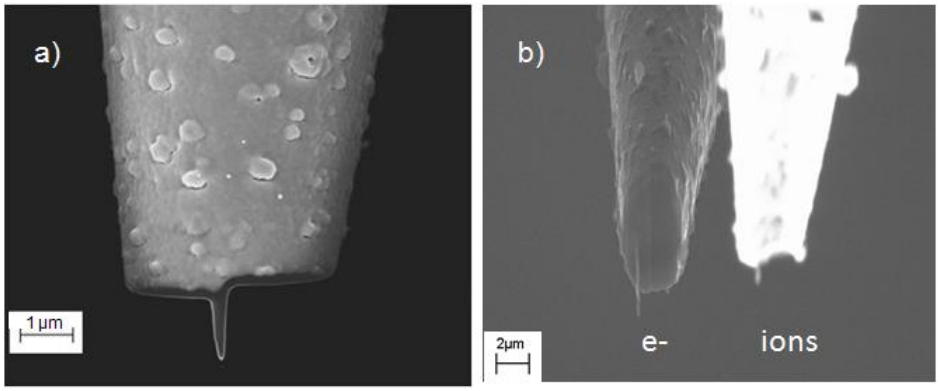

FIG. 3.15 – Clichés MEB de premiers essais de reprise FIB sur des pointes métallisées sans dépôt de YAG. **a)** Essai de découpe sur des dimensions de l'ordre du μm laissant une extrémité d'une taille d'environ 100 nm. **b)** Image MEB et image en faisceau d'ions d'une découpe sur de grandes dimensions laissant une extrémité d'une taille inférieure à 300 nm.

(environ 400 nm) est recouverte par le dépôt de YAG, avant qu'elle soit gravée au FIB. L'image b) de la même pointe permet de constater qu'avant même d'avoir commencé à graver, la surface de la pointe a déjà été abrasée. On peut notamment observer qu'il ne semble plus y avoir de YAG ni à l'apex ni sur les côtés ce qui a été confirmé par l'acquisition de spectres sur les différentes pointes testées. Cette dégradation de la surface vient de l'imagerie nécessaire acquise en faisceau d'ions qui permet de se positionner avant la gravure mais aussi de la focalisation du faisceau toujours avant la gravure elle-même. Ces différentes étapes, qui n'étaient pas déterminantes sur les images de la figure 3.16, car il n'y avait pas d'impératif en termes de résolution, deviennent critiques lorsque l'on travaille à l'apex de la pointe où le dépôt de YAG est fragile et s'abrase sous le faisceau d'ions gallium.

Ces travaux sont actuellement en cours, et seront repris par le futur doctorant, pour améliorer cette étape d'imagerie de positionnement et de focalisation en jouant notamment sur l'intensité du courant d'ions. Concernant la focalisation, celle-ci peut être faite légèrement plus haut sur la pointe, afin de préserver le dépôt de YAG durant ce réglage, mais la forme conique de celle-ci ne permet pas d'aller très loin de l'apex sous peine de n'être pas focalisé idéalement lors de la gravure. Une autre possibilité peut être d'utiliser un autre MEB-FIB où la configuration permettrait de s'affranchir de ces étapes nocives pour la pointe et le dépôt.

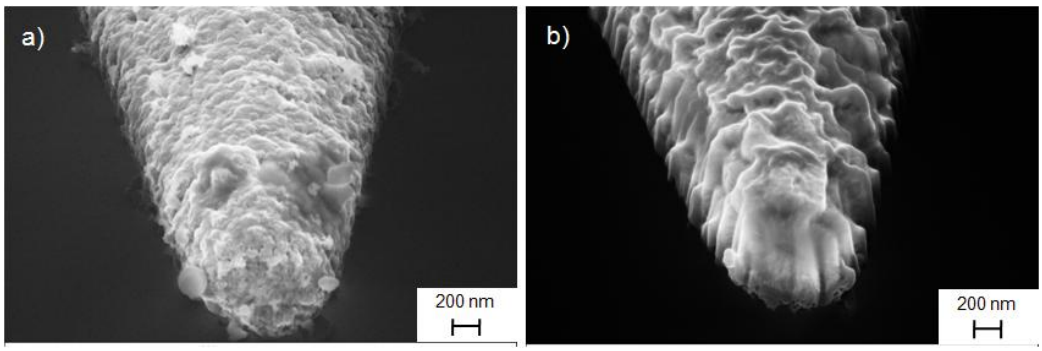

Fig. 3.16 – Clichés MEB d'une pointe métallisée dont l'ouverture optique est obstruée par le dépôt de YAG. **a)** Avant passage devant le faisceau d'ions. **b)** Après passage devant le faisceau d'ions pour focalisation : il n'y a plus de d'agrégats de YAG.

3.5 Perspectives

Ces particules de YAG dopées par des ions cérium dans leur état trivalent, synthétisées par LECBD, sont donc des candidats parfaitement adaptés pour la réalisation d'une sonde active. Il est possible de travailler au niveau de la particule unique et leur robustesse optique les rend insensibles aux effets de clignotement et de blanchiment. Une amélioration de l'intensité de leur fluorescence peut déjà être anticipée en augmentant le taux de dopage en ions cérium. Dans la littérature, ce taux peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 6% [72]. La proportion de cérium dans les agrégats est directement liée au dopage du cristal à partir duquel est réalisée la cible, il faudra donc dans un premier temps obtenir du cristal de YAG possédant le dopage adéquat avant d'envisager la synthèse d'agrégats par LECBD. Concernant la méthode mise en place pour réaliser une sonde active, une première étape a été validée en imageant des échantillons tests avec un dépôt de faible épaisseur sur l'ouverture d'une pointe métallisée, ouvrant la voie à la réalisation d'une sonde active réellement nanométrique dans laquelle intervient la gravure par FIB. Les réglages tels que la focalisation et l'intensité du faisceau d'ions doivent être améliorés pour préserver le dépôt de YAG avant la gravure. Il est aussi envisageable d'utiliser un autre microscope MEB couplé à un FIB avec une configuration et des caractéristiques plus adaptées à la géométrie des pointes que nous utilisons.

Chapitre 4

Nanoparticules de diamant contenant des centres colorés (NV).

Sommaire

4.1 Processus d'émission 114
4.2 Synthèse des nanodiamants contenant des centres NV 116
4.3 Caractérisation des nanodiamants 118
4.3.1 Etudes préliminaires 118
4.3.2 Le centre NV unique 120
4.4 Réalisation d'une sonde active 124
4.4.1 Approche sans polymère 124
4.4.2 Méthodes à base de polymères 126
4.4.3 La sonde active basée sur un émetteur de photons uniques 131
4.4.4 La microscopie à photons uniques 136
4.4.5 Discussion sur la résolution 139
4.5 Perspectives 142

Le chapitre précédent vient de présenter les résultats obtenus sur les particules de YAG dopées au cérium, notamment les étapes de synthèse et de caractérisation, puis le protocole mis en place pour obtenir une sonde active avec ses qualités et les problèmes rencontrés. Le second candidat que nous avons identifié pour réaliser une sonde active est une nanoparticule de diamant dont le réseau cristallin contient des défauts appelés centres colorés du type NV. Comme dans le cas du YAG, ces nano-émetteurs remplissent toutes

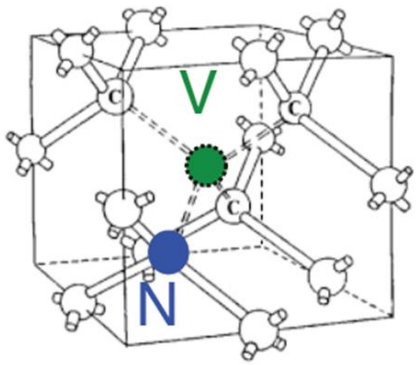

Fig. 4.1 – Schéma d'un centre coloré de type NV (Nitrogen-Vacancy) à l'intérieur d'une maille de cristal du diamant.

les conditions fixées pour la réalisation d'une sonde active. Nous allons présenter les caractéristiques de ces nano-émetteurs ainsi que la méthode choisie et mise en place pour atteindre le but fixé.

4.1 Processus d'émission

Nous allons dans un premier temps nous attarder sur la structure de ces centres dans le diamant et le processus responsable de leur émission. Lors des chapitres précédents, nous avons été confrontés à deux mécanismes distincts. Dans le cas des nanoparticules semiconductrices d'InP/ZnS, c'est un exciton formé dans la matrice cristalline elle-même qui émettait de la lumière. Pour les clusters de YAG et de Gd_2O_3, ce sont des transitions intra-atomiques d'ions terres rares dopants (respectivement le cérium et le terbium) qui étaient responsables de l'émission de photons. Ici, il s'agit d'une configuration encore différente.

Les diamants considérés sont du type Ib, c'est-à-dire qu'ils contiennent de façon prédominante des atomes d'azote (N) en substitution dans la maille cristalline du diamant. Il se trouve que peu de diamants naturels appartiennent à cette catégorie, qui englobe plutôt tous les diamants synthétiques. C'est donc à l'intérieur de ceux-ci que l'on retrouve des centres colorés et notamment NV, qui sont des défauts optiquement actifs. Ces centres NV peuvent être aussi bien naturels dans le diamant que créés artificiellement ce qui est le cas avec ceux que nous avons utilisés. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.1, ils sont constitués d'un atome d'azote en substitution d'un atome de carbone, à proximité immédiate d'une lacune (V). L'orientation de cet ensemble est selon l'axe $[1, 1, 1]$, avec l'atome d'azote positionné

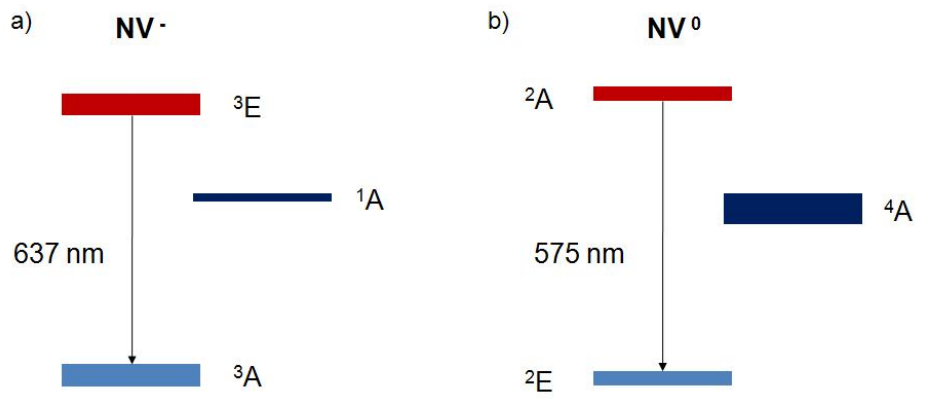

FIG. 4.2 – Diagramme des niveaux d'énergie des deux centres NV : **a)** le centre NV^- avec une raie d'émission zéro phonon (ZPL) à 637 nm, et **b)** le centre NV^0 avec une ZPL à 575 nm.

en $[1/4, 1/4, 1/4]$, et il présente une symétrie trigonale (groupe de symétrie : C_{3v}). Le centre NV est constitué d'orbitales de l'atome d'azote et des trois atomes de carbone non liés qui se combinent pour former un système moléculaire isolé dans la matrice de diamant.

Il existe deux types de centres appelés NV^- et NV^0, décrits respectivement par un modèle à 6 [80, 81] et 5 électrons [82, 83]. L'étude du centre neutre (NV^0) est assez récente par rapport à celle du centre chargé sur lequel de nombreux résultats ont déjà été publiés [84, 85]. Comme le montre la figure 4.2, dans les deux cas le niveau fondamental et le niveau excité, de symétries différentes, sont couplés avec un niveau métastable. Ce couplage n'est pas le même pour les deux centres. Dans le cas du NV^-, le niveau métastable ^1A, qui possède une durée de vie de 300 ns, interagit avec le niveau excité ^{3}E et peut donner lieu à une disparition de la fluorescence à basse température car il dépeuple cet état excité [86]. Pour le centre NV^0 ce couplage est beaucoup moins fort et il donne lieu à une durée de vie du niveau métastable ^4A très longue (>1 μs) [82].

Le processus d'émission est le même pour les deux centres : sous excitation lumineuse un électron absorbe un photon et passe du niveau fondamental au niveau excité. Puis l'électron se désexcite ensuite de manière non radiative (relaxation de l'ordre de la picoseconde) grâce au couplage avec le réseau avant d'émettre un photon pour retourner au niveau fondamental. Les propriétés optiques de ces deux centres sont assez similaires. La durée de vie du niveau excité est de 11,6 ns dans le diamant massif, et peut aller jusqu'à 25 ns

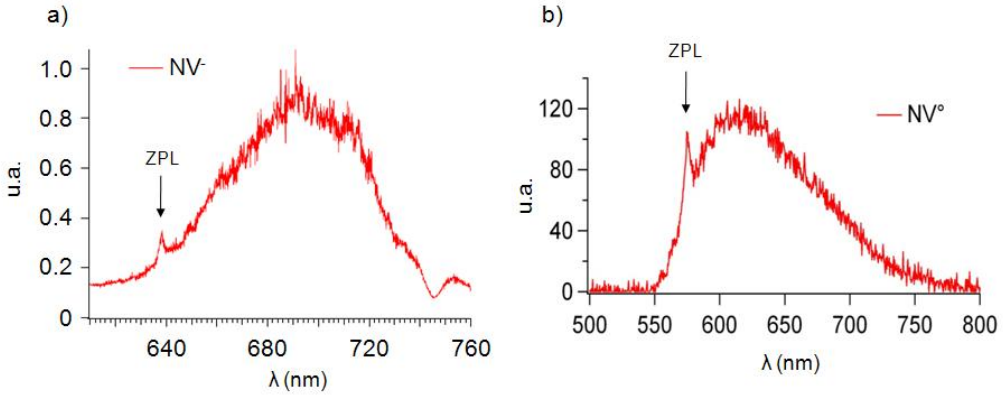

FIG. 4.3 – **a)** Spectre d'émission du centre NV^-. **b)** Spectre d'émission du centre NV^0. La raie ZPL est indiquée sur chaque spectre par une flèche.

dans une nanoparticule [62]. Quant au rendement quantique de ces centres, il est quasiment égal à l'unité. Ceci laisse espérer une forte émission de lumière par fluorescence pour les expériences impliquant des centres NV dans des nanoparticules. Les spectres d'émission des deux centres sont présentés sur la figure 4.3. Ces deux spectres ont été enregistrés dans l'équipe de François Treussart à L'ENS Cachan. On peut voir qu'il s'agit de spectres très larges (ils s'étalent sur 100 nm), à cause d'un couplage électron-phonon, sur lesquels la raie zéro phonon (ZPL) est indiquée par une flèche. Il peut être intéressant de noter que les deux spectres sont décalés en longueur d'onde d'environ 60 nm. Dans notre cas, l'excitation des centres qu'ils soient NV^0 ou NV^- a été faite avec la raie à 488 nm de notre laser Ar-Kr.

4.2 Synthèse des nanodiamants contenant des centres NV

La synthèse des nanodiamants contenant des centres colorés de type NV repose sur l'utilisation d'une poudre commerciale de diamant de type Ib finement broyée (réf : SYP 0-0.05, Van Moppes). Il est possible de trouver dans cette poudre différentes populations, de par la taille, de particules de diamant dont une où les objets ont une taille inférieure à 50 nm (précisons que de nouvelles méthodes permettent d'obtenir des nanodiamants fluorescents de taille inférieure [87]). Ces particules de différentes tailles sont agglomérées les unes aux autres par des forces de Van der Waals ou par l'intermédiaire de liaisons chimiques provenant de l'interaction de la couche de graphite en

surface de chaque objet avec celle des voisins.

- La première étape consiste à irradier les particules agrégées soit avec un faisceau d'électrons [88] soit avec un faisceau d'ions (en l'occurrence des protons) dans le but de créer des lacunes dans la matrice de diamant. A l'utilisation, il est apparu que l'irradiation par protons était plus efficace. C'est donc avec des échantillons réalisés par cette méthode que nous avons travaillé. Cette irradiation par ions est réalisée par Thierry Sauvage, au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation à Orléans, avec des protons possédant une énergie de 2,5 MeV et des doses allant de 5.10^{15} ions.cm^{-2} jusqu'à 5.10^{16} ions.cm^{-2} pour les dernières solutions utilisées. A ce stade là, les centres créés ne sont pas stables, il est nécessaire de recuire les particules agrégées pour stabiliser les défauts. Ce recuit est effectué à 800°C durant deux heures.

- L'étape suivante, maintenant que les particules de diamants contiennent des centres NV stables, est de séparer les différentes tailles de nanodiamants présentes dans la poudre initiale. Tout d'abord, la poudre est plongée dans un bain d'acides composé de H_2SO_4 :HNO_3 (9 :1) à la température de 75°C pendant 3 jours. Cette étape, réalisée par Jean-Paul Boudou au laboratoire Bioemco à Paris, combinée à des ultrasons, permet d'éliminer la couche de graphite présente en surface des particules de diamant. Après cette étape les nanodiamants voient leur surface couverte de quelques groupes carboxyliques (COOH). Cette information aura son importance dans la suite de ce chapitre. Le tri s'effectue en centrifugeant la solution à 14 000 t.min^{-1} pendant 15 minutes. Le surnageant est récupéré puis dilué avec de l'eau distillée. On répète l'opération plusieurs fois jusqu'à ce que la solution obtenue ait un pH neutre.

- Enfin, la solution neutre obtenue est diluée dans de l'eau déionisée ce qui permet d'obtenir la concentration souhaitée. Il est possible d'ajouter un polymère, le polyvynilalcool (PVA, concentration de 0,3 % massique), qui permet de stabiliser les nanodiamants et de réduire le phénomène d'agrégation dû aux forces de Van der Waals. Ce phénomène est aussi atténué par la présence de fonctions carboxyliques en surface des diamants qui tendent à repousser électrostatiquement les diamants entre eux.

Nous avons eu l'occasion de travailler avec plusieurs types de solutions de diamants fortement fluorescents, avec différentes tailles (<50 nm), taux d'irradiation et présence ou non de polymère pour les stabiliser. Lorsque ceci sera important, nous prendrons soin de le mentionner dans la suite du chapitre.

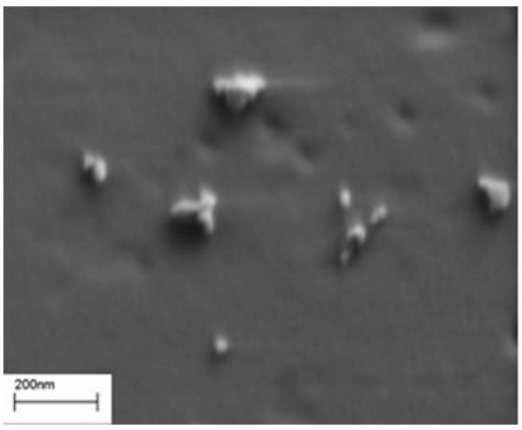

Fig. 4.4 – Cliché MEB de nanodiamants d'une taille inférieure à 50 nm, déposés sur une lame en silice pure recouverte par une très faible épaisseur d'aluminium (environ 3 nm) pour évacuer les charges.

4.3 Caractérisation des nanodiamants

4.3.1 Etudes préliminaires

Bien que ces nanodiamants présentent des caractéristiques intéressantes telles qu'une taille relativement modeste, une durée de vie du niveau excité faible couplée à un fort rendement quantique, et la possibilité de n'avoir qu'un seul centre NV dans un diamant, il reste à vérifier que les propriétés optiques et notamment la photostabilité sont bien les mêmes ou du moins très proches de celles des centres NV dans le diamant massif.

Contrairement aux particules de YAG pour lesquelles nous avons développé la synthèse et qu'il a fallu caractériser précisément, les centres NV dans les nanodiamants sont assez bien connus notamment au niveau de leurs propriétés optiques [89, 90]. Nous n'avons donc pas cherché à refaire ce travail de caractérisation précis, mais plutôt à nous placer dans l'optique de la réalisation d'une sonde active. Il nous a fallu vérifier la taille, la photostabilité mais aussi le niveau de signal d'un seul nanodiamant afin d'envisager ou non d'utiliser ces nano-émetteurs pour une sonde active.

Nous avons utilisé un microscope MEB pour connaître un peu plus précisément la taille des particules présentes dans les solutions qui nous ont été fournies par François Treussart de l'ENS Cachan. Pour acquérir des images MEB, les diamants en solution (dans l'eau) étaient dispersés à la tournette sur une lame de microscopie en silice pure recouverte au préalable par une fine couche d'aluminium pour évacuer les charges. La figure 4.4 présente

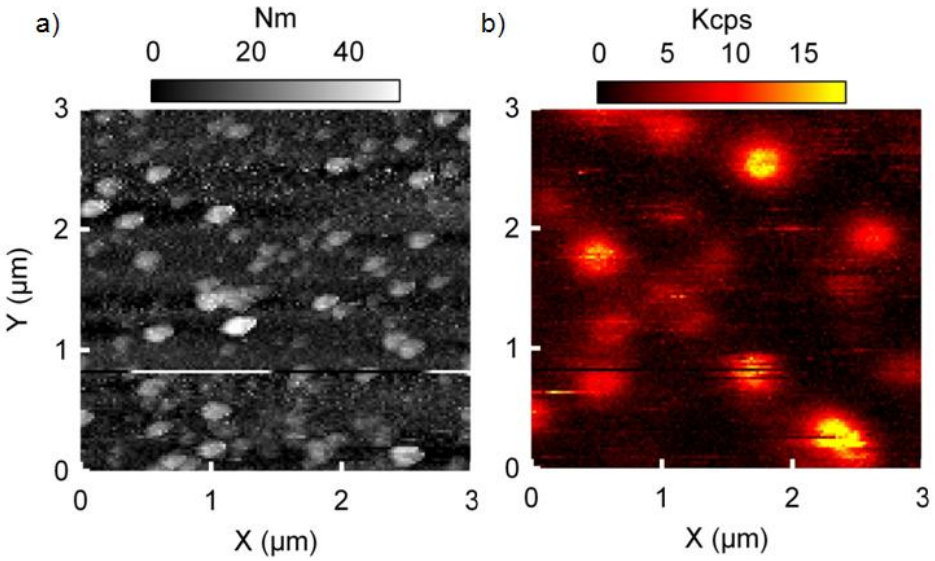

FIG. 4.5 – Caractérisation NSOM de nanodiamants. Images topographique **a)** et en fluorescence **b)** de nanodiamants ayant une taille moyenne piquée à environ 25-30 nm. Images de 3x3 μm^2, 128x128 px^2 avec pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée est d'environ 10 μW et un temps d'intégration de 40 ms, avec un filtre passe-bande centré à 680 nm ($\pm$75 nm) et une excitation à 488 nm.

une des images acquises en microscopie électronique. Nous y distinguons des objets isolés possédant bien une taille aux alentours de 25 nm, mais aussi des agrégats de nanodiamants de tailles bien supérieures. Ces images nous ont permis de constater que les nanodiamants ont une forme quasi sphérique.

Ces clichés MEB ont été comparés à des images NSOM en fluorescence afin de pouvoir corréler l'émission des nanodiamants à leur taille. Pour acquérir des images, une goutte de 20 μL de solution de diamants contenant du PVA a été déposée sur une lame de microscopie en silice pure. La figure 4.5 présente une image topographique couplée à une image NSOM en fluorescence de ces nanodiamants. Il faut préciser ici que nous sommes dans la configuration NSOM en transmission avec l'excitation provenant d'une pointe non métallisée. Nous utilisons un filtre passe-bande centré à 680 nm ($\pm$75 nm) situé après l'objectif, permettant de sélectionner préférentiellement la bande spectrale d'émission des centres NV^- même si une partie de la fluorescence des NV^0 est aussi collectée. Le choix d'un filtre passe-bande plutôt qu'un filtre passe-haut permet de réduire la fenêtre spectrale dans laquelle on travaille et ainsi d'éliminer une plus grande partie du bruit optique (prove-

nant du manteau optique de la pointe par exemple) afin d'avoir un meilleur contraste.

Les images acquises ont permis d'établir que l'ensemble des nanocristaux ont une taille <50 nm avec la taille moyenne piquée à environ 25 nm. Nous avons aussi noté que 28% des particules observées contiennent des centres NV (24 sur 85). Les solutions avec lesquelles nous avons travaillé par la suite possèdent un pourcentage plus élevé notamment grâce à des doses d'irradiation plus importantes. L'information qu'il faut retenir ici est que tous les nanocristaux de diamant ne contiennent pas de centres colorés de type NV.

Cette étude préliminaire en NSOM a mis en avant un signal de fluorescence au niveau de la particule unique très élevé, permettant d'envisager d'utiliser une seule de ces particules pour réaliser une sonde active. De plus, les différentes images optiques n'ont pas laissé apparaître de clignotement ni de blanchiment. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 4.5 b), toutes les tâches de fluorescence n'affichent pas la même intensité. L'explication vient du filtre utilisé qui coupe en grande partie l'émission des centres NV^0, mais aussi du fait que le nombre de centres est différent d'un nanodiamant à l'autre. Ce nombre est estimé inférieur à dix par nanocristal. Il y a donc un intérêt à effectuer des mesures de corrélation de photons sur ces émetteurs afin de connaître avec exactitude le nombre de centres et leur état de charge par l'acquisition de spectres, mais aussi caractériser le comportement d'un centre unique (par exemple au niveau de la photostabilité dans des particules aussi petites) ; ceci dans l'optique de développer une sonde active basée sur un nanodiamant le plus petit possible et contenant un seul centre NV.

4.3.2 Le centre NV unique

Le montage de corrélation utilisé pour mettre en évidence un centre NV unique est celui décrit dans le chapitre 2. L'échantillon a été préparé de la même façon que le précédent mais avec seulement 10 μL de solution dispersée sur la lamelle. Nous avons ainsi obtenu un échantillon présentant un ou deux nanodiamants par μm^2. Ceci couplé à la présence du PVA permet de fixer et d'étudier une par une les particules fluorescentes.

La figure 4.6 présente une image NSOM et sa topographie de quelques nanodiamants isolés sur la surface, acquise en transmission avec une pointe non métallisée. On peut d'ailleurs noter que seulement quelques-uns émettent de la lumière. La topographie montre que les trois objets principaux fluorescents ont une taille de 25 nm pour celui de gauche et du centre et de 15 nm pour

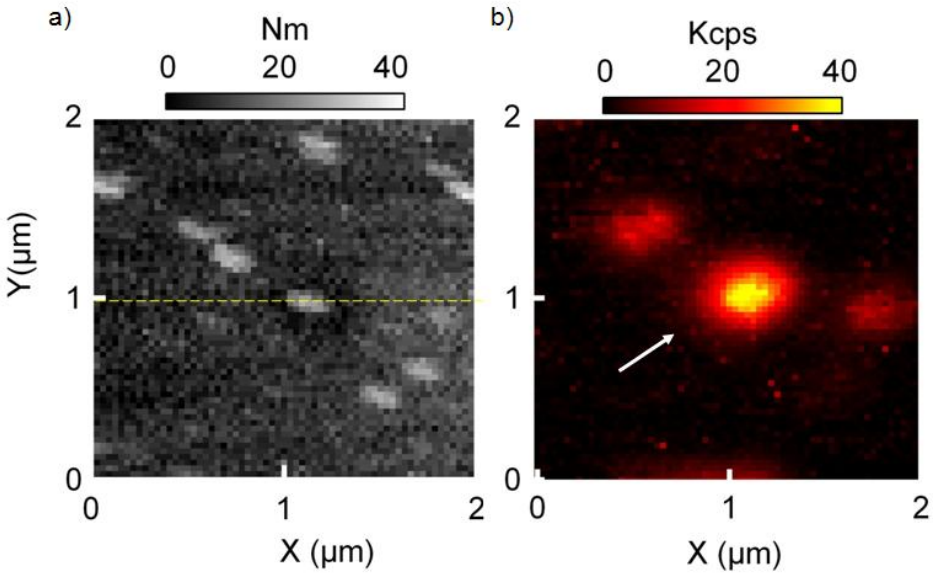

FIG. 4.6 – Caractérisation NSOM d'un nanodiamant contenant un centre NV unique. Images topographique **a)** et de fluorescence **b)** de nanodiamants ayant une taille typique de 25 nm. Images de 2x2 μm^2, 64x64 px^2. Pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée est d'environ 100 μW. Le temps d'intégration est de 140 ms, et nous avons utilisé un filtre passe-bande centré à 680 nm ($\pm$75 nm) et une excitation à 488 nm.

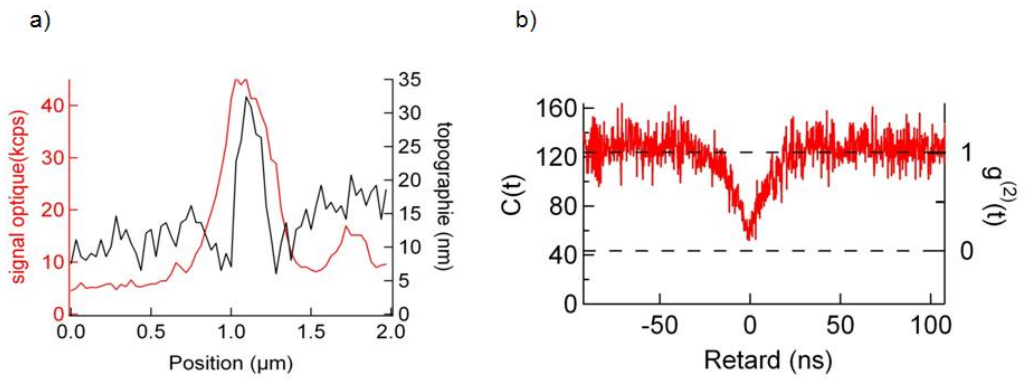

FIG. 4.7 – **a)** Profil pris au niveau de la ligne en pointillés jaune sur l'image topographique de la figure précédente. **b)** Fonction d'autocorrélation du diamant indiqué par une flèche blanche sur l'image optique de la figure précédente. L'échelle de gauche correspond à l'histogramme non corrigé des coïncidences (C(τ)) tandis que l'échelle de droite correspond à la fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$. Les paramètres de l'acquisition sont N_1=N_2=2,2.10^4 cps.s^{-1}, ω=256 ps, T=1000 s, puissance en sortie de pointe : 440 μW.

celui de droite. Des mesures de corrélation de photons ont été réalisées sur ces trois objets, et grâce à l'équation 2.21 établie dans le chapitre 2, nous avons observé qu'ils abritaient respectivement 3 (à gauche), 1 (au centre) et 2 (à droite) centres NV. La différence troublante d'intensité vient simplement du filtre utilisé sachant que le diamant indiqué par une flèche blanche contient un centre NV^- et les deux autres nanocristaux des centres NV^0.

La figure 4.7 a) présente une coupe prise sur la topographie de la figure précédente au niveau du diamant central. Il est possible de voir que le cristal a une taille de 25 nm dans la direction z qui est la plus pertinente pour discuter de la taille. Dans les directions x et y, la taille du diamant est convoluée avec la taille de la pointe. Nous pouvons voir sur la figure 4.7 b) la courbe de corrélation correspondant à ce nanodiamant (indiqué par une flèche blanche sur l'image optique précédente). Il est très clair que le creux au retard nul atteint une valeur bien inférieure à $g^{(2)}(0)$= 0,5, ce qui est la preuve de l'unicité du centre NV (voir chapitre 2). Une acquisition spectrale nous a permis de constater qu'il s'agit d'un centre NV^-. Nous pouvons noter que le creux de la fonction $g^{(2)}(\tau)$ n'atteint pas exactement 0. Nous obtenons systématiquement pour tous les émetteurs uniques observés la valeur : $g^{(2)}(0)$= 0,1. Rappelons qu'il faut corriger la courbe $C_N^{corr}(\tau)$ de la façon suivante : $C_N^{corr}(\tau) = g^{(2)}(\tau) = \frac{C_N(\tau)-(1-\rho^2)}{\rho^2}$. Dans le terme ρ apparait le bruit

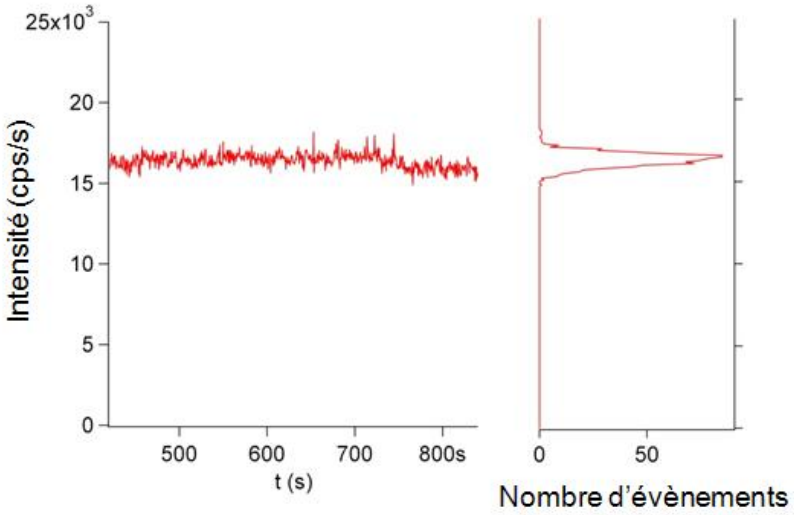

FIG. 4.8 – Trace temporelle prise sur la particule indiquée par une flèche sur la figure 4.6. "Binning" (τ) : 100 ms. Sur la droite, la courbe correspond à un histogramme des photons détectés en provenance de la nanoparticule, sur l'ensemble des 800 secondes.

B. Pour mesurer celui-ci, nous nous plaçons à un endroit de l'image où il n'y a aucun diamant, et nous mesurons l'intensité lumineuse. Il y a différentes contributions qui proviennent de la lame en silice pure, du manteau optique de la pointe, mais aussi d'une éventuelle couche organique sur la lamelle. Cette méthode ne prend pas en compte la luminescence parasite intrinsèque du cristal de diamant, ce qui explique que $C_N^{corr}(\tau)$ ne soit pas complètement corrigée.

La figure 4.8 met en avant la très bonne photostabilité d'un centre NV. L'intensité acquise au cours du temps (environ 15 minutes) provient du centre NV sur lequel a été réalisée la mesure de corrélation de photons de la figure précédente. Ici, l'émission du centre affiche une très bonne stabilité, contrairement aux nanocristaux semiconducteurs dont l'émission au cours du temps présente des paliers "on" et "off". La très légère variation du signal tout au long des 800 s vient de la dérive thermique qui a tendance à déplacer la particule par rapport à l'excitation.

Il est donc possible avec notre dispositif expérimental de caractériser des nanodiamants aussi petits que 15 nm, en identifiant la présence ou non de centres NV, leur nombre et grâce à leur spectre, leur état de charge [91]. Cette caractérisation nano-optique complète et peu fréquente de ces objets est due à la stabilité de notre microscope NSOM et aux différents détecteurs

complémentaires couplés à celui-ci. La possibilité de pouvoir travailler avec des émetteurs uniques (quantiques) ouvre de nouvelles perspectives pour une sonde active basée sur un tel émetteur qui seront abordées plus loin.

4.4 Réalisation d'une sonde active

4.4.1 Approche sans polymère

Les centres NV, même à l'échelle de l'émetteur unique, possèdent toutes les qualités requises pour réaliser une sonde active avec un seul nanodiamant. Encore faut-il pouvoir raccrocher un tel objet à l'apex d'une pointe. Comme dans les expériences de caractérisation, les différents procédés que nous allons présenter sont tous basés sur l'utilisation de pointes non métallisées.

Dans un premier temps, nous avons tenté de réaliser cet accrochage simplement en balayant la surface avec la pointe lors de l'imagerie tout en forçant légèrement l'asservissement pour que la pointe et les nanodiamants puissent éventuellement interagir [92]. Cette interaction n'est pas vraiment contrôlée et nous avons supposé qu'elle pourrait être du type dipolaire (Van der Waals) ou éventuellement électrostatique. Nous n'allons pas nous attarder sur cette méthode car les résultats n'ont pas été satisfaisants. La figure 4.9 présente une image NSOM et la topographie d'un accrochage d'un nanodiamant de 25 nm (solution : 2.4 MeV, 5 x 10^{16} H^+/cm^2, sans PVA) par la pointe en train de balayer la surface. Pour information, la distance entre la pointe et la surface durant cette image est estimée entre 20 et 30 nm.

La façon dont est accroché le diamant en bout de pointe est illustrée sur la figure 4.9 a) et b). Nous pouvons observer sur la topographie et sur l'image optique qu'un diamant de 25 nm commence à être déplacé sur la surface (flèches blanches) de la partie gauche de l'image vers la partie droite, jusqu'à ce que celui-ci reste accroché à la pointe. Ce greffage se caractérise par une soudaine augmentation du signal optique sur le reste de l'image d'environ 30 kcps, ce qui correspond à l'émission du nanodiamant en question. Pour vérifier la présence du nano-objet et tester la solidité de cette liaison, la pointe est éloignée de la surface puis déplacée latéralement au-dessus d'une zone sans diamant. Une première acquisition spectrale est réalisée (courbe rouge sur la figure 4.10) et celle-ci confirme la présence d'un ou plusieurs centres NV^0. Le second spectre (courbe noire) est enregistré en champ proche au dessus d'une lame en silice pure sans diamant, après avoir excité le diapason jusqu'à ce qu'il atteigne une amplitude de vibration de 15 nm (au lieu de 5 nm auparavant) pendant quelques minutes. On peut constater que les deux

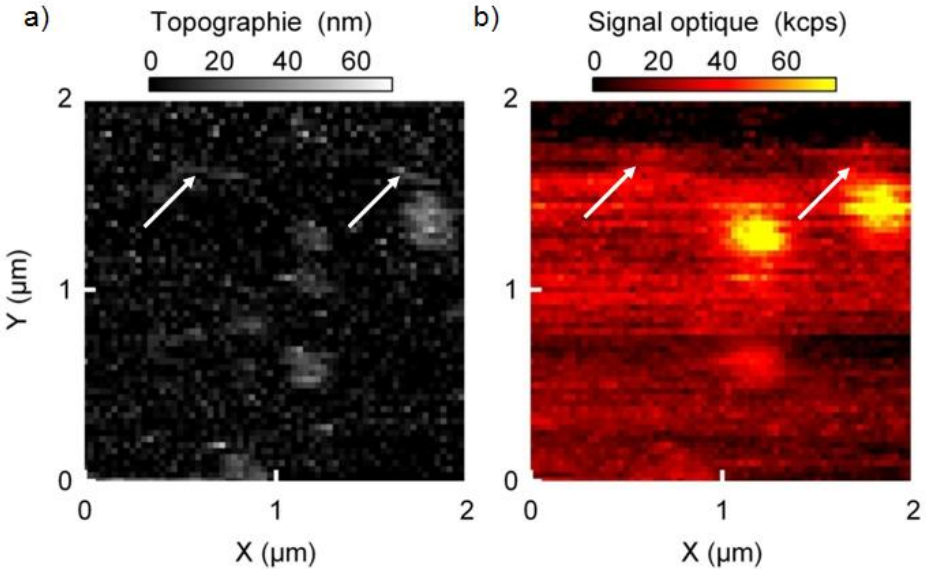

FIG. 4.9 – Accrochage d'un nanodiamant de 25 nm en bout de pointe. Images topographique **a)** et NSOM en fluorescence **b)**. Images de 2x2 μm^2, 64x64 px^2 avec pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée est d'environ 175 μW et un temps d'intégration de 80 ms, avec un filtre passe-bande centré à 680 nm ($\pm$75 nm) et une excitation à 488 nm.

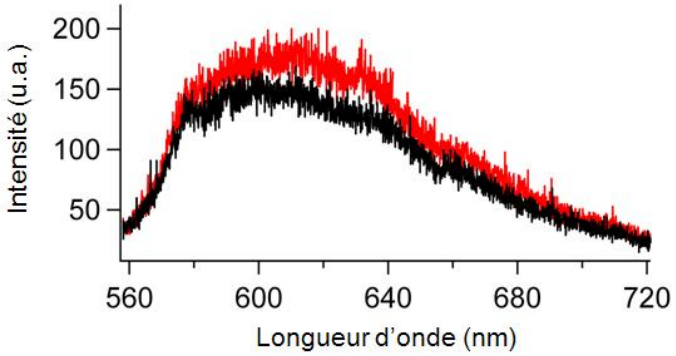

FIG. 4.10 – **courbe rouge)** Spectre d'émission du nanodiamant juste après l'accrochage (temps d'intégration : 180 s). **courbe noire)** Spectre d'émission de ce même nanodiamant en bout de pointe après manipulation et changement de zone (temps d'intégration : 180 s). Les deux spectres enregistrés correspondent à l'émission d'un ou plusieurs centres NV^0.

spectres sont quasiment identiques, permettant d'affirmer que le diamant est toujours présent. Cependant, dans cette configuration, il a toujours été difficile d'accrocher un diamant et ce de manière contrôlée. De plus, le temps durant lequel le nanocristal reste en bout de pointe n'a jamais dépassé une heure dans le meilleur des cas, ce qui est insuffisant pour les applications envisagées.

4.4.2 Méthodes à base de polymères

- Polyethilenimine (PEI)

Pour remédier aux problèmes précédemment abordés nous avons adopté une méthode déjà évoquée dans la littérature [17], basée sur l'utilisation d'une pointe non métallisée dont l'extrémité est enduite d'un polymère censé faciliter l'accrochage et le piégeage du nanodiamant. Comme dans l'expérience de Kühn *et al*, le polymère utilisé est la polyethilenimine (PEI) qui se présente en solution dans l'eau avec un poids moléculaire M_w=1,300. Pour enduire la pointe de ce polymère, l'extrémité de cette dernière est trempée dans la solution. Puis, après 15 minutes, la pointe est rétractée par un moteur micrométrique à une vitesse inférieure à 100 μm.s^{-1}. Les différentes étapes sont suivies à la binoculaire pour s'assurer de leur bon déroulement. Pour fixer le nanocristal de diamant à l'extrémité de la pointe, nous procédons de la même façon que sans polymère, les images NSOM sont acquises avec une distance

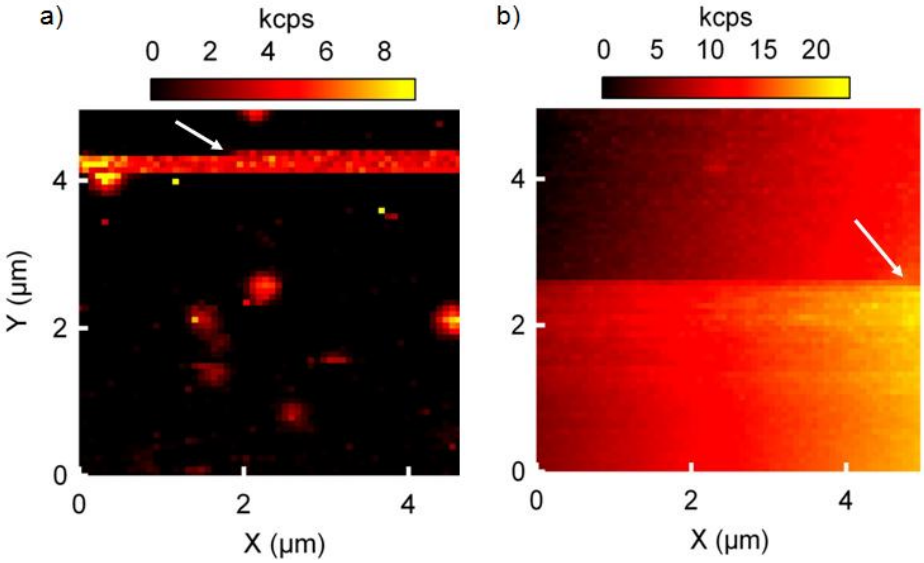

FIG. 4.11 – Deux images NSOM en fluorescence de 5x5 μm^2 (64x64 px^2) de l'accrochage d'un nanodiamant au bout de pointes couvertes de PEI. **a)** Puissance en sortie de la pointe non métallisée : 27 μW, temps d'intégration de 80 ms, filtre : passe-bande centré à 680 nm ($\pm$75 nm). **b)** Puissance en sortie de la pointe non métallisée : 65 μW, temps d'intégration : 80 ms, filtre : passe-haut à 532 nm. Excitation à 488 nm pour les deux images.

pointe-échantillon comprise en 20 et 30 nm, facilitant ainsi l'interaction entre les nanoparticules et la pointe.

La figure 4.11 présente deux images optiques en fluorescence acquises en NSOM avec des pointes trempées au préalable dans la PEI. Sur les deux images, nous observons un changement brutal du signal optique comme sur l'image optique de la figure 4.9 qui correspond à l'accrochage d'un nanodiamant par la pointe (flèches blanches). Sur l'image a), l'accrochage ne persiste que sur quelques lignes avant que le diamant ne retombe sur la surface alors que sur l'image b) le nanocristal reste fixé à la pointe jusqu'à la fin de l'image. Au final, comme on peut le voir sur l'image a), l'ajout de ce polymère en bout de pointe ne s'est pas avéré très efficace et n'a pas permis d'obtenir des résultats beaucoup plus probants que sans polymère. Nos observations en microscopie MEB ont mis en avant que le polymère a tendance à se rétracter, laissant l'extrémité de la pointe nue comme dans la configuration précédente, ce qui est sans doute un premier élément de réponse à nos échecs. Il a donc fallu envisager l'utilisation d'une autre "colle" mieux adaptée pour fixer les

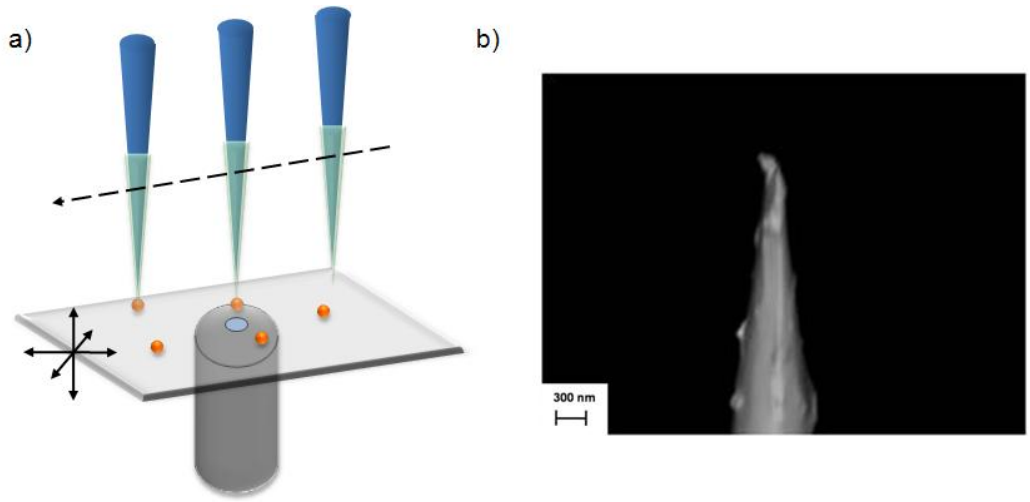

FIG. 4.12 – **a)** Schéma de la technique d'accrochage d'un diamant avec une pointe recouverte de polymère. **b)** Cliché MEB d'une pointe non métallisée après trempage dans la solution d'eau et de polymère. Il est possible de distinguer de la poly-L-lysine jusqu'à l'apex de la pointe.

nanodiamants sur la pointe.

- **Poly-L-lysine**

Lors de la synthèse des nanodiamants, l'étape impliquant le bain de HNO_3/H_2SO_4 permet d'obtenir des groupes carboxyles COOH (COO^-) négativement chargés qui repoussent les diamants entre eux lorsqu'ils sont en solution. Nous avons donc envisagé de tirer parti de cette charge négative sur chaque nano-objet en utilisant un polymère chargé positivement sur la pointe. Le polymère en question est la poly-L-lysine qui se présente en solution dans l'eau, avec un poids moléculaire M_w=30,000-70,000. Nous avons donc appliqué la même méthode de trempage de la pointe dans la solution que pour la PEI et utilisé la même technique d'accrochage illustrée sur la figure 4.12 a), consistant à balayer la surface à une hauteur comprise entre 20 et 30 nm. L'avantage d'utiliser ce polymère chargé réside dans la solidité de la liaison entre la nanoparticule et ce dernier. De plus, contrairement à la PEI, les clichés MEB de pointes trempées dans la solution, comme celui de la figure 4.12 b), montrent qu'il y a du polymère à l'apex de la pointe.

Après plusieurs essais, nous en sommes arrivés à la conclusion que cette méthode est très efficace. Elle a permis d'effectuer des tests préliminaires

sur le comportement de l'émission des nanocristaux de diamant en bout de pointe, et sur la solidité de la liaison. Remarquons cependant que lors d'une image la pointe peut accrocher plusieurs nanodiamants.

Des expériences impliquant plusieurs nanocristaux, et notamment une pointe sur laquelle étaient greffés 5 nanodiamants (toujours avec des tailles autour de 25 nm) ont été réalisées. Nous présentons ici les résultats obtenus avec cette dernière. Celle-ci a été utilisée pour acquérir des images en transmission et en champ lointain dans la bande spectrale correspondant à l'émission des centres NV^0. Pour ce faire, nous avons utilisé un filtre passe-bande centré à 607±35 nm, et l'échantillon imagé est celui présenté dans le chapitre précédent sur la figure 3.12. Il est constitué de disques d'or opaques d'un diamètre de 400 nm et d'une hauteur de 40 nm lithographiés sur une lame en silice. La figure 4.13 présente ces images, acquises à 3, 2, 1 et 0.5 μm de la surface. On constate qu'à 500 nm de distance, le signal optique et donc le contraste sont largement suffisants pour détecter très clairement les disques opaques. Concernant la résolution spatiale, comme nous pouvions nous y attendre, à 500 nm de la surface (et avec 5 nanodiamants en bout de pointe) celle-ci est limitée par la diffraction, c'est-à-dire à environ 400 nm.

Ces expériences ont montré qu'il est possible de manipuler des nanodiamants assez facilement par l'intermédiaire de la pointe, et d'acquérir des images en champ lointain. Nous avons vérifié en parallèle la solidité de la liaison entre le polymère et les nanocristaux. Il faut réaliser que le moment critique est le retour en asservissement lorsqu'on a accroché un nanodiamant. En effet, une fois l'attache effectuée, la pointe est éloignée de la surface pour acquérir un spectre par exemple. Lorsqu'on rapproche la pointe pour imager l'échantillon avec la particule, les forces de cisaillement perturbent l'oscillation du diapason et favorisent le décrochage du nanodiamant. Avec la poly-L-lysine, ce problème n'existe quasiment plus. Il est possible d'éloigner, de déplacer la pointe puis de revenir en asservissement avec une très faible probabilité de perdre le nanocristal de diamant.

La figure 4.14 présente une image MEB et une image NSOM, acquise avec le champ proche de deux nanodiamants d'environ 25 nm, correspondant à la zone imagée sur la figure précédente. Trois informations importantes dans le processus de réalisation d'une sonde active peuvent être extraites de ces deux images. Tout d'abord, le niveau de signal provenant de la fluorescence des deux cristaux est amplement suffisant pour imager les structures et ceci dans des conditions expérimentales tout à fait standards. La seconde donnée importante est évidemment le fait de pouvoir travailler en champ proche et

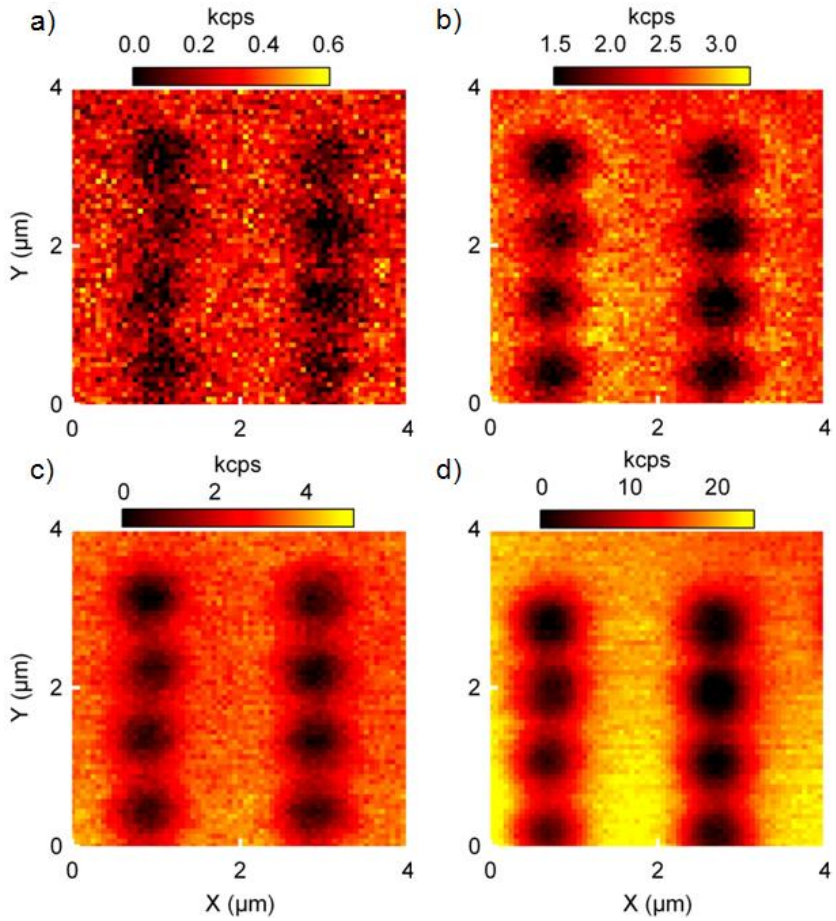

FIG. 4.13 – De gauche à droite et de haut en bas : images optiques en fluorescence et en champ lointain de la même zone, avec la même pointe, acquises à quatre hauteurs différentes (**a)** 3 μm, **b)** 2 μm, **c)** 1 μm et **d)** 500 nm). 4x4 μm^2, 64x64 px^2, temps d'intégration par pixel : 60 ms, puissance en sortie de pointe : environ 30 μW.

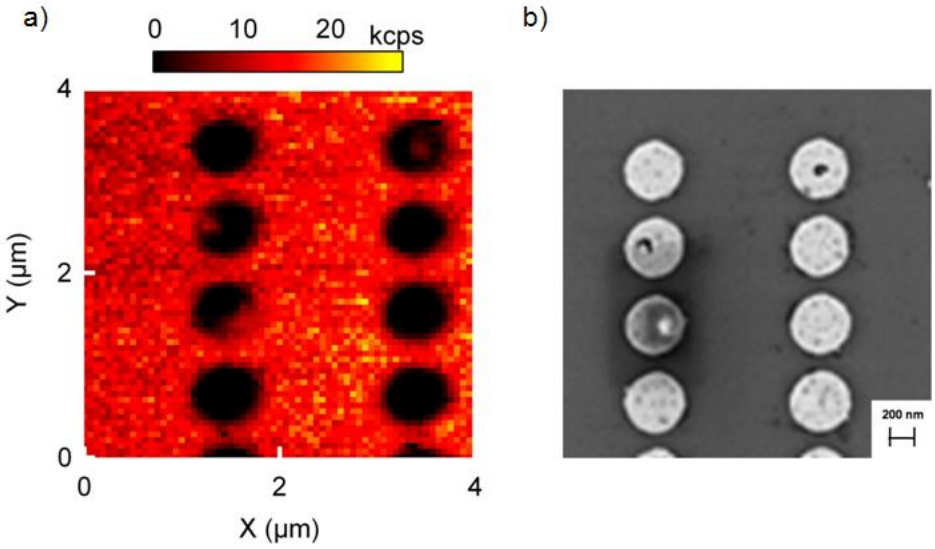

FIG. 4.14 – **a)** Image NSOM en transmission et en fluorescence de la même zone que la figure précédente. 2x2 μm^2, 64x64 px^2, temps d'intégration par pixel : 60ms, puissance en entrée du microscope : environ 30 μW. **b)** Image MEB de la même zone que l'image de gauche.

d'acquérir des images sans détacher les diamants de la pointe. Enfin, si l'on compare les images optiques des figures 4.14 et 4.13, on constate que la résolution est logiquement bien meilleure en champ proche. Il est possible de distinguer sur l'image NSOM des détails visibles sur l'image MEB, tels que des trous au coeur des disques. La résolution optique offerte par les deux diamants en bout de pointe est de l'ordre de 150 nm.

Ces tests ont validé les différentes "briques technologiques" nécessaires à la réalisation d'une sonde active basée sur un nanodiamant aussi petit que possible et possédant un seul centre NV (idéalement).

4.4.3 La sonde active basée sur un émetteur de photons uniques

Au préalable, nous avons décidé de modifier la méthode d'accrochage des nanodiamants. En effet l'apport de la poly-L-lysine est tel qu'au cours d'une image (souvent la première) plusieurs nanocristaux sont "collés" à la pointe. Dans le but de n'avoir qu'un seul nano-émetteur en bout de pointe, la distance pointe-surface lors de l'imagerie a donc été augmentée afin de limiter l'interaction entre le polymère et les nano-objets. Cette distance est ensuite

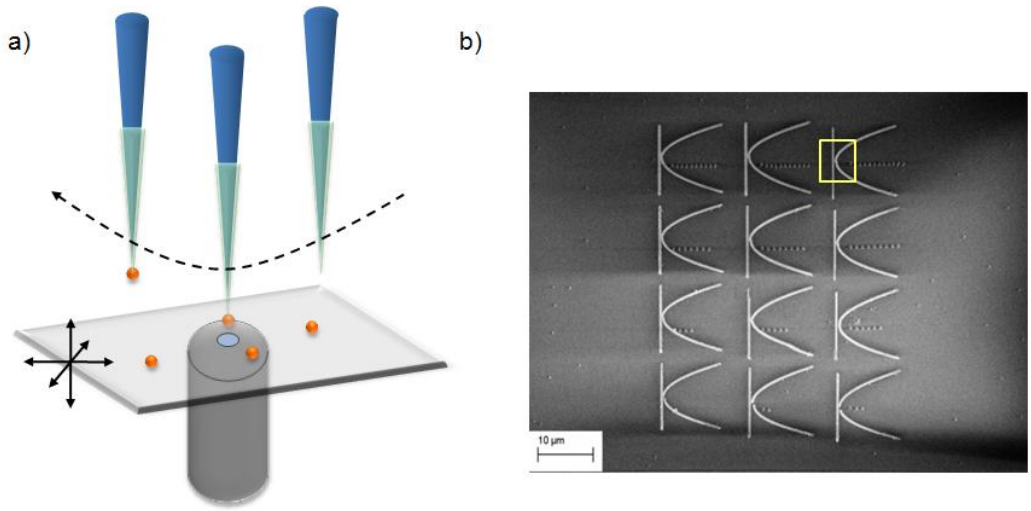

Fig. 4.15 – **a)** Schéma de la technique d'accrochage d'un diamant sélectionné avec une pointe recouverte de polymère. **b)** Cliché MEB de structures en chrome, d'une hauteur de 40 nm et d'une largeur de 250 nm, réalisées par lithographie électronique sur une lame en silice pure.

réduite lorsque la pointe passe sur le nanodiamant que nous souhaitons fixer en bout de pointe, c'est-à-dire durant quelques lignes de balayage.

La figure 4.15 a) présente un schéma résumant cette nouvelle approche pour attacher un nanocristal de diamant à l'apex d'une pointe, consistant à réduire la distance pointe-surface localement pour faire interagir électrostatiquement le polymère et les groupes carboxyliques (COOH) présents en surface du nanodiamant.

Pour caractériser cette sonde active, la réalisation de nouveaux échantillons tests a été entreprise. Ceux utilisés jusqu'à présent n'étaient pas adaptés pour travailler dans la bande spectrale d'émission des centres NV. En effet, la lumière d'excitation à 488 nm induit la fluorescence des centres NV mais aussi une luminescence de l'or dont la bande spectrale est très large. Ceci a pour effet d'altérer le contraste sur les images où quelques diamants étaient en bout de pointe et même parfois d'inverser ce contraste, avec des structures en or qui luminesçaient plus que le ou les diamants à l'apex de la pointe. Nous avons donc entrepris de fabriquer des structures test en chrome car ce métal ne semble pas présenter les mêmes "défauts" que l'or dans le visible.

Les échantillons ont été mis au point et fabriqués avec Thierry Fournier (Nanofab-Institut Néel) par lithographie électronique sur lames en silice pure. La figure 4.15 b) montre un cliché MEB des structures en chrome sur la sur-

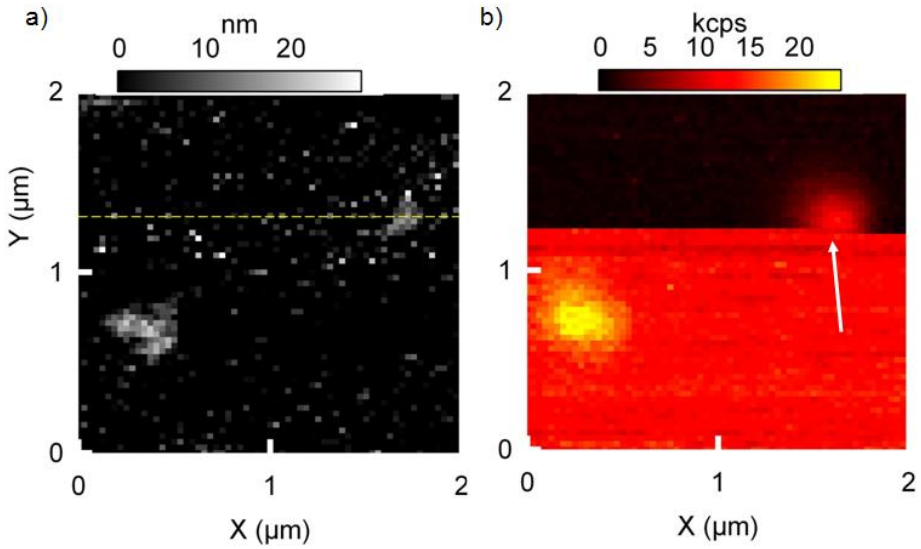

FIG. 4.16 – Accrochage d'un nanodiamant de 20 nm en bout de pointe recouverte de poly-L-lysine. Images topographique **a)** et NSOM en fluorescence **b)**. Images de 2x2 μm^2, 64x64 px^2 avec pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée est d'environ 120 μW et un temps d'intégration de 80 ms, avec un filtre passe-bande centré à 607 nm ($\pm$35 nm) et une excitation à 488 nm.

face. Il s'agit de paraboles d'une largeur de 250 nm et d'une hauteur de 40 nm faisant face à une ligne de même largeur et même hauteur. L'intérêt de ce dessin et d'avoir un écart entre la ligne et la parabole qui décroit lentement. Selon les structures, la taille du "gap" à l'endroit le plus étroit varie entre 50 nm et 150 nm. Ces échantillons peuvent servir aussi bien pour une sonde active à base de particules de YAG que de nanodiamants.

Nous avons appliqué la nouvelle méthode d'accrochage des nanocristaux sur un échantillon sur lequel a été dispersée une goutte de 10 μL contenant des diamants (solution : 2.4 MeV, 5 x 10^{16} H^+/cm^2, sans PVA). Dans un premier temps, il est nécessaire d'acquérir des images hors champ proche, avec la pointe à 3 μm de la surface, afin de repérer une zone où se trouvent des nanodiamants isolés et présentant une fluorescence la plus faible possible, c'est-à-dire contenant très peu de centres NV. Ces images de repérage peuvent très bien être acquises en microscopie confocale, car la pointe et l'objectif sont alignés, il n'y a donc pas de problème pour passer du mode confocal au mode NSOM (figure 2.15 du chapitre 2). Une fois cette étape de positionnement effectuée, la pointe recouverte de poly-L-lysine est appro-

chée de la surface jusqu'à ce que l'on obtienne un asservissement. Des images NSOM sont acquises avec une distance pointe-échantillon de l'ordre 50 nm. Comme expliqué auparavant, cette grande distance d'asservissement permet de ne pas accrocher des nanodiamants à la pointe de façon non contrôlée. Ces images NSOM permettent d'isoler les nanodiamants présentant la fluorescence la plus faible et donc contenant à priori un seul centre NV (cette étape peut être complétée si nécessaire par une mesure de corrélation de photons sur la particule).

Une fois qu'un nanocristal présentant les caractéristiques souhaitées a été repéré, l'objet en question est imagé à nouveau en NSOM. La quasi totalité de l'image est donc acquise avec une distance d'environ 50 nm entre la pointe et l'échantillon, mais durant les quelques lignes où la pointe passe sur le diamant, la consigne de l'asservissement est modifiée de façon à réduire la distance pointe-surface à une valeur comprise entre 20 et 30 nm. La figure 4.16 présente un accrochage d'un nanodiamant par cette méthode contrôlée. On peut constater sur l'image optique b) que lorsque le diamant s'attache au polymère en bout de pointe, le signal optique augmente soudainement d'une valeur égale à l'émission du diamant avant l'accrochage et reste ainsi jusqu'à la fin de l'image, preuve que le nanocristal n'est pas tombé mais preuve aussi qu'aucun autre objet luminescent ne s'est accroché à la pointe. Juste après l'accrochage, la distance pointe-surface est de nouveau augmentée à 50 nm, c'est pour cette raison que l'agrégat de nanodiamants (probablement 3) d'une hauteur de 40 nm que l'on distingue en bas à gauche de l'image, n'est pas embarqué par la pointe.

La figure 4.17 a) présente un profil correspondant à la ligne en pointillés sur la figure 4.16 a). Bien que l'image soit bruitée à ce moment là, à cause d'une distance pointe-surface réduite, il est possible de déterminer approximativement la taille du nanodiamant attaché à la pointe, qui est d'environ 20 nm. Pour être sûr de l'accrochage du nano-objet, la pointe est éloignée à 10 μm de la surface et déplacée latéralement au dessus d'une zone sans diamant, puis l'objectif est focalisé sur l'extrémité de la pointe. La figure 4.17 b) montre le spectre enregistré durant 180s. Il s'agit de la signature d'un (ou plusieurs) centre(s) NV confirmant par la même occasion que le nanodiamant a bien été fixé à l'apex de la sonde optique.

Une mesure de corrélation a été effectuée pour confirmer la présence d'un seul centre NV^0. La figure 4.18 présente la fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$ enregistrée sur le nanodiamant fixé en bout de pointe, après correction et prise en compte du bruit. Nous pouvons noter immédiatement que le creux

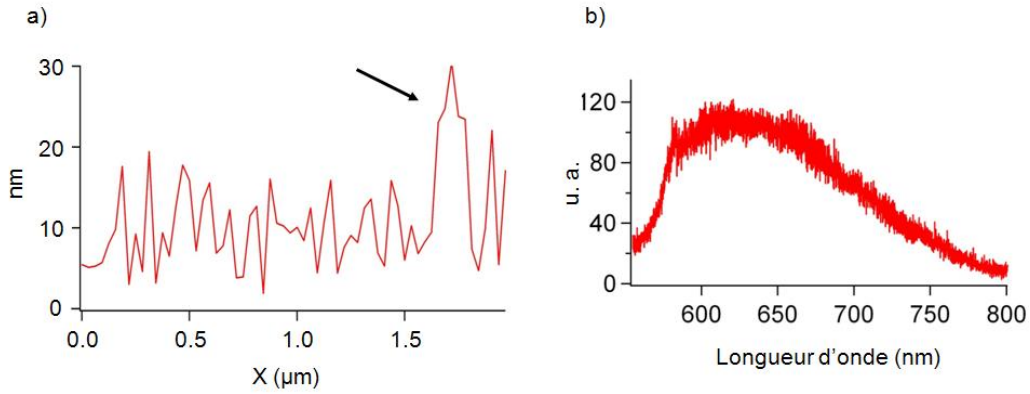

FIG. 4.17 – **a)** Profil pris au niveau de la ligne en pointillés jaune sur l'image topographique de la figure précédente. **b)** Spectre d'émission du nanodiamant juste après l'accrochage (temps d'intégration : 180 s).

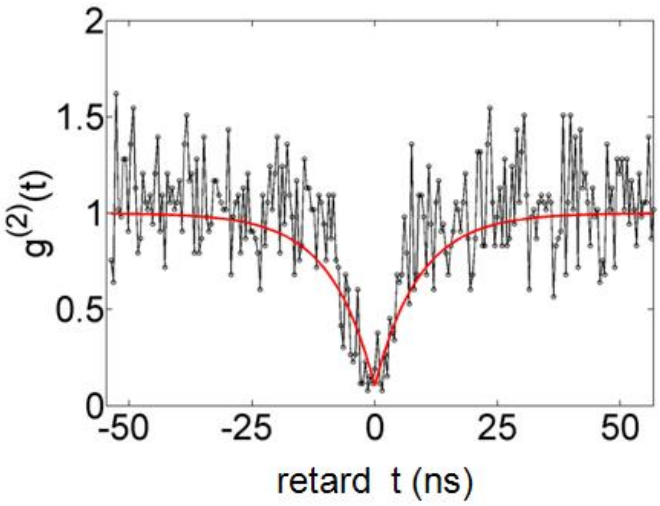

FIG. 4.18 – Fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$ du diamant indiqué par une flèche blanche sur l'image optique de la figure 4.16, fixé à l'extrémité d'une pointe. Les paramètres de l'acquisition sont N_1=N_2=9 kcps, ω=512 ps, T=1000 s.

au retard nul descend bien en dessous de 0.5 ($g^2(0)\approx 0.1$) ce qui confirme sans ambiguïté la présence d'un seul centre NV^0 dans le nanodiamant, qui se comporte donc comme une source de photons uniques. Cette courbe a été ajustée en se basant sur un modèle à deux niveaux et donc sur une expression de la fonction d'autocorrélation, introduite dans le chapitre 2, égale à : $g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{(-(r+\Gamma)\tau)}$ [62].

Pour cet ajustement nous avons pris $(r+\Gamma)^{-1}$=9 ns et nous avons tenu compte de la luminescence parasite du cristal de diamant dans la correction du bruit. Ceci nous permet d'obtenir la courbe rouge sur la figure 4.18. Avec les valeurs choisies, nous obtenons $g^2(0)$=0.1 qui est en accord avec nos observations précédentes [91]. Ici, il faut noter que le taux $r+\Gamma$ est la somme du taux de pompage r et du taux d'émission Γ. Il n'est donc pas possible de simplement identifier $(r+\Gamma)^{-1}$ avec la durée de vie du niveau excité du centre NV considéré. Le taux de pompage est obtenu en utilisant l'expression suivante [62] :

$$< N >= \eta \cdot \Gamma \; p_e(+\infty) = \eta \; \Gamma \; r/(\Gamma + r) \tag{4.1}$$

avec <N>≈9 kcps le nombre de coups moyen détecté sur chaque APD, $p_e(+\infty)$ la population stationnaire de l'état excité et η l'efficacité totale de collection qui prend en compte celle du microscope calculée dans le chapitre 2, mais aussi celle du montage de corrélation de photons. Nous estimons cette efficacité η=1%. Ces valeurs nous donnent r^{-1}=1 μs et donc nous en déduisons la durée de vie du niveau excité qui vaut Γ^{-1} ≈9 ns, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [85, 93]. Cependant, des mesures complémentaires doivent être faites pour comprendre plus précisément l'efficacité quantique de notre source de photons uniques. En effet la nature de l'environnement immédiat du nanodiamant joue un rôle sur la dynamique du centre NV. La question de l'effet des champs complexes présents en bout de pointe sur cette dynamique mérite donc d'être posée.

4.4.4 La microscopie à photons uniques

Une des potentialités de notre sonde active à photons uniques est l'imagerie NSOM avec le champ proche du nanodiamant, comme cela a été montré plus tôt dans ce chapitre avec plusieurs nanocristaux en bout de pointe. La figure 4.19 présente les premières images NSOM acquises avec la pointe qui vient d'être étudiée, avec une distance pointe-surface lors du balayage h≤30 nm. On peut noter que les détails de la structure sont visibles sur les trois images. Le cliché MEB de l'image a) est un agrandissement de la zone enca-

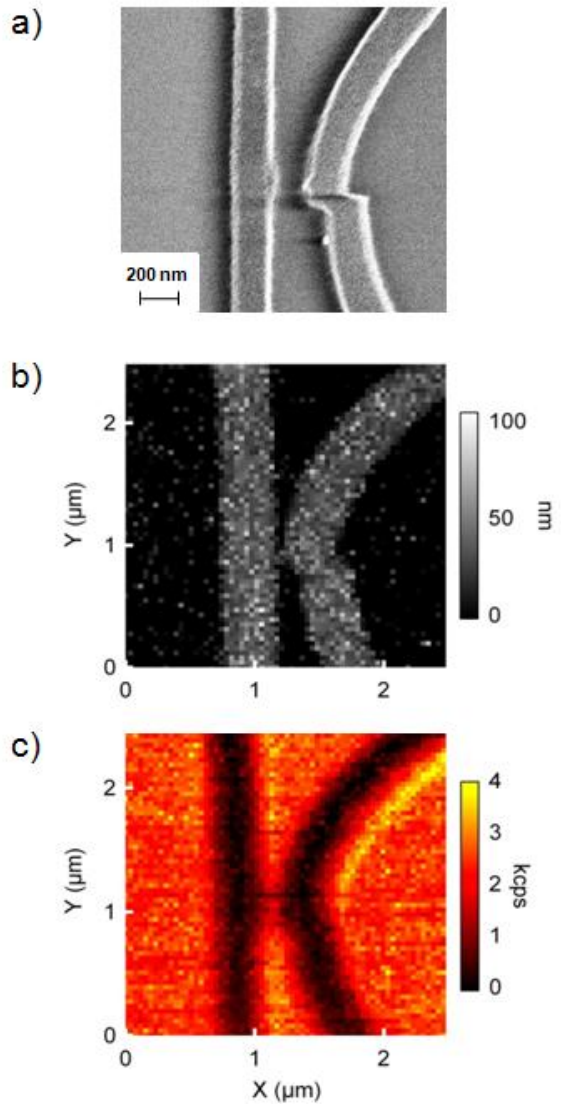

FIG. 4.19 – **a)** Cliché MEB du centre d'une structure en chrome lithographiée sur une lame en silice pure (cette zone correspond au cadre jaune de la figure 4.15 b)). **b)** Topographie de la même région de l'échantillon et **c)** image NSOM en fluorescence acquise simultanément. Images de 2.5x2.5 μm^2, 64x64 px^2 avec pour l'image optique, la puissance en sortie de la pointe non métallisée qui est d'environ 120 μW et un temps d'intégration de 100 ms, avec un filtre passe-bande centré à 607 nm ($\pm$35 nm) et une excitation à 488 nm .

drée en jaune sur la figure 4.15 b). Il s'agit de l'endroit où le "gap" entre la parabole et la ligne en chrome est le plus petit. Sur l'image optique, les structures en chrome sont clairement révélées et apparaissent comme des lignes noires opaques. De plus, le signal optique de quelques kcps par pixel, est amplement suffisant pour acquérir des images avec un centre NV unique dans des conditions d'expériences standards, ce qui n'était pas évident à priori.

On peut constater sur l'image optique que les pourtours de la structure métallique sont accompagnés d'une remontée du signal optique . A ce stade de l'étude du comportement de cette sonde active, une des explications qui peut être avancée est l'effet de la structure métallique sur les propriétés dynamiques du centre NV, tel qu'un changement de la durée de vie du niveau excité [94]. Ce type d'effet à été rapporté récemment dans la littérature pour des nanodiamants placés à proximité de nanostructures métalliques [95]. Cependant, d'autres expériences avec des distances pointe-surface inférieures sont nécessaires pour pouvoir se prononcer avec plus de certitude sur l'effet observé.

Bien que l'on puisse trouver dans la littérature des expériences de manipulation et d'étude de nanodiamants contenant un seul centre NV [96, 97, 98, 99], ces images sont les premières à avoir été acquises dans cette configuration NSOM avec une source à photons uniques. Nous allons voir que cette appellation de sonde active à photons uniques est justifiée. Le temps typique entre l'émission de deux photons est donné par la durée de vie du niveau excité $\tau = \Gamma^{-1}$ du centre NV^0. La durée de vie de ce niveau est comprise entre 10 et 20 ns. Durant le même temps un photon se propage sur une distance maximale de $c\tau$=3-6 m (où c est la vitesse de la lumière). Cette distance est bien plus grande (de plusieurs ordres de grandeur) que l'échelle des échantillons que nous imageons. Si l'on observe la fonction d'autocorrélation de la figure 4.18, il apparaît clairement qu'au temps $T = l/c$, où l est la longueur caractéristique de propagation d'un photon dans la structure imagée (dont l'ordre de grandeur est le nanomètre ou le micromètre), $g^2(T)$ est quasiment égale à 0. Comme $g^2(T)$ représente la probabilité conditionnelle de détecter un second photon au temps $t + T$ sachant qu'un premier a été détecté au temps t (normalisé par la probabilité de détection d'un photon au temps t), la faible valeur de la fonction d'autocorrélation $g^2(T)$ confirme qu'un seul photon à la fois interagit avec la structure. Nous sommes donc bien dans une configuration de type NSOM à photons uniques. Il s'agit là d'une "première" qui ouvre de vastes perspectives en nano-optique. Nous allons en esquisser quelques-unes dans la suite de ce manuscrit.

Une des caractéristiques intéressantes de cette sonde active à photons

uniques est la résolution spatiale qu'elle peut potentiellement offrir. Comme nous l'avons déjà décrit, les paraboles en chrome de la figure 4.19 ont été dessinées de façon à proposer un écart variable avec la ligne en chrome adjacente. Le but ici est de pouvoir avoir une estimation de la capacité de notre sonde active à résoudre deux objets similaires et adjacents, en accord avec la définition classique du pouvoir séparateur d'un système optique. Sur la structure imagée avec la sonde active, un défaut de lithographie abaisse l'écart entre la parabole et la ligne à 120 nm (sur d'autres structures cet écart est plus petit). Maintenant, si l'on se concentre sur l'image optique c), on constate que le gap est résolu, ce qui indique que la résolution spatiale est au moins de cet ordre de grandeur ou inférieure. En comparaison, la résolution de la pointe non métallisée servant de support au diamant est de 400 nm. L'apport de la sonde active est donc non négligeable en termes de résolution [91]. En complément de ces mesures, une discussion sur la résolution ultime que peut apporter ce type de sonde active va être engagée dans le paragraphe suivant.

4.4.5 Discussion sur la résolution

Un des avantages d'une telle sonde active basée sur un émetteur de photons uniques est l'amélioration de la résolution spatiale par rapport à celle d'une pointe non métallisée mais aussi d'une pointe à ouverture. En effet la pointe non métallisée a une résolution assez modeste souvent limitée par la diffraction bien que quelques fois il soit possible de faire un peu mieux (figure 3.6 du chapitre 3). Dans le cas d'une pointe métallisée possédant une ouverture sub-longueur d'onde, la résolution optique est intrinsèquement limitée pas la taille du trou situé à l'apex de cette pointe. Dans le but de simuler les champs générés par ce type de pointe NSOM, nous avons utilisé la méthode développée dans les références [100, 101] par A. Drezet *et al.* Dans ce modèle, il est supposé que le champ proche électrique à proximité de l'ouverture est équivalent à celui créé par une distribution linéaire de charges localisées le long de l'anneau décrit par l'ouverture avec une dépendance azimutale :

$$\sigma(\Phi) = \sigma_0 \cdot cos(\Phi) \tag{4.2}$$

où Φ est l'angle azimutal dans le plan de l'ouverture par rapport à la polarisation linéaire de la lumière incidente. Pour reproduire ce qu'il se passe lorsque qu'une pointe NSOM de ce type balaie la surface d'un échantillon, nous avons calculé le champ généré par la distribution de charges donnée par l'équation 4.2 sur un nano-objet fluorescent ponctuel placé en face de la pointe, et ceci avec une distance pointe-surface h constante durant le mouvement latéral de la pointe. La figure 4.20 a) et b) montre sur les courbes

bleues le profil d'émission d'un tel nano-émetteur durant le balayage de la surface par la pointe pour différentes distances h (h=10 et 20 nm). Précisons que l'objet fluorescent est considéré isotrope pour simplifier le modèle. Cette supposition est justifiée par l'existence de tels objets comme les nanosphères en latex fluorescentes. Les deux courbes bleues affichent deux lobes chacune ce qui est la signature de la distribution de charges en anneau comme observé précédemment dans les références [101, 102].

Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions avec un dipôle ponctuel (orienté selon l'axe x) balayant la surface à hauteur constante (courbes rouges de la figure 4.20 a) et b)), censé reproduire le comportement optique d'un centre NV en bout de pointe NSOM. Le profil d'émission de l'objet fluorescent sur les deux graphiques est un pic dont la largeur à mi-hauteur dépend de la distance pointe-surface. On voit donc que la différence de comportement entre les deux types d'émetteurs est flagrante notamment à cause de la complexité du champ proche optique généré par la pointe NSOM à ouverture par rapport au champ électrique d'un dipôle ponctuel.

Dans le cas de la pointe NSOM à ouverture, la résolution est limitée par la taille de l'ouverture, le fait qu'elle "voit double" et la hauteur de balayage. Dans le cas d'un dipôle unique en bout de pointe (tel un centre NV dans un nanodiamant) la résolution n'est fixée que par la distance pointe-surface qui joue sur la largeur à mi-hauteur du profil d'émission de l'objet fluorescent test. En conclusion, la résolution attendue avec une sonde active basée sur un centre NV unique présent dans un nanodiamant de petite taille doit être bien meilleure que celle d'une pointe NSOM classique à ouverture.

Intéressons nous maintenant uniquement au cas du dipôle ponctuel situé en bout de pointe. Les figures 4.20 c) et d) montrent des profils d'émission de deux nano-émetteurs fluorescents isotropes, identiques aux courbes précédentes, excités par le dipôle balayant la surface à une hauteur h fixe. Il faut préciser que tous les termes (propagatif, intermédiaire et champ proche : 1/r, $1/r^2$, $1/r^3$) sont pris en compte pour décrire le champ électrique produit par le dipôle ponctuel. Sur le graphique c), les deux objets sont placés sur la surface avec une distance d fixée à 50 nm, et leurs profils d'émission sont représentés par les courbes rouge, bleu et noire. La différence entre ces trois courbes est la distance dipôle-surface qui augmente. On voit que pour une distance de balayage de 10 nm, les deux nanoparticules sur la surface sont bien résolues. Plus on s'éloigne et plus il est difficile de les distinguer l'une de l'autre. Si le dipôle balaie la surface à une distance de 20 nm, les deux émetteurs ne sont clairement plus résolus.

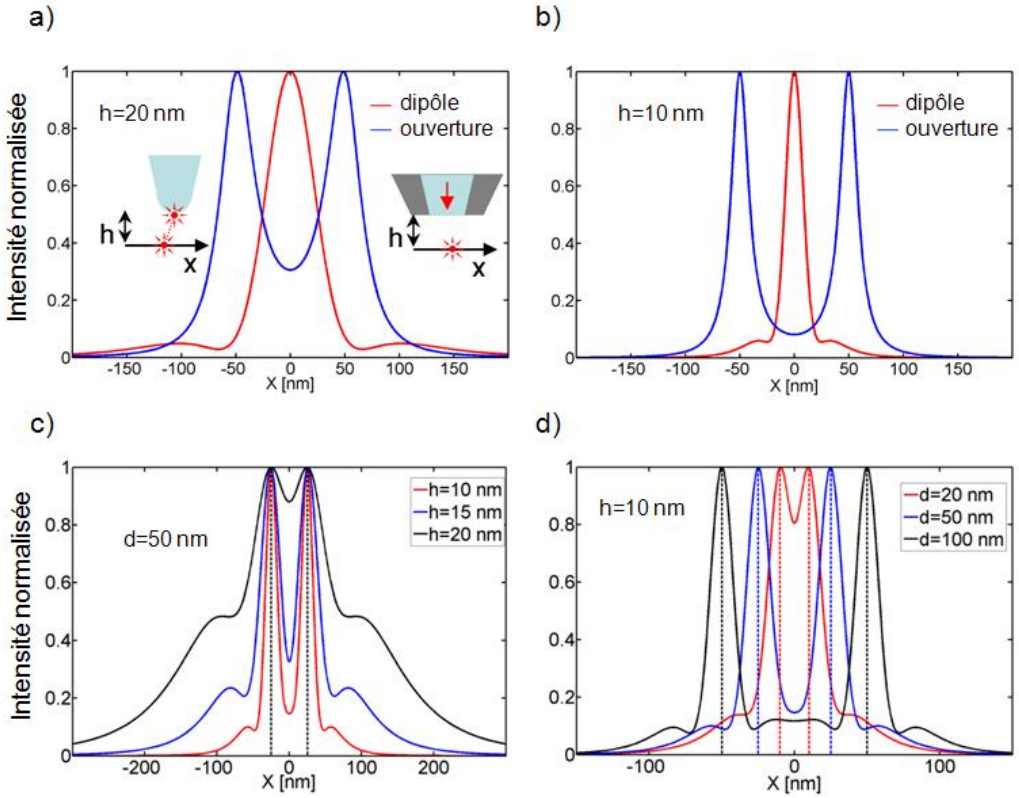

FIG. 4.20 – **a)** Simulation du profil optique obtenu en imageant un nano-émetteur fluorescent et isotrope à une hauteur constante h=20 nm. La courbe rouge est le résultat théorique obtenu avec un dipôle ponctuel comme source (tel un centre NV). Ceci est comparé au profil obtenu avec une pointe NSOM classique avec une ouverture de 50 nm (courbe bleue). **b)** Identique à a) avec une hauteur de balayage h=10 nm. **c)** Simulation du profil optique obtenu en imageant deux nano-émetteurs fluorescents et isotropes distant de 50 nm avec un dipôle ponctuel (tel un centre NV) pour trois hauteurs de balayage. **d)** Identique à c) mais cette fois la hauteur de balayage est fixe (h=10 nm) et la distance entre les deux objets sur la surface varie.

Le graphique d) vient confirmer l'importance de la distance pointe-surface pour la résolution optique. Cette fois-ci cette distance est fixée à 10 nm, et c'est la séparation entre les deux émetteurs tests sur la surface qui augmente, passant de 20 à 100 nm. On voit que pour une telle hauteur de balayage, il est possible de résoudre des objets distants de 50 nm et non de 20 nm. La résolution limite se situe donc entre ces deux valeurs pour cette distance pointe-surface. On imagine que la résolution optique peut encore être meilleure si l'on abaisse la distance entre le dipôle et l'échantillon.

Ce qu'il faut retenir des résultats de ce modèle assez simple et des images acquises (figure 4.19) avec notre sonde active à photons uniques, c'est que la résolution offerte par une sonde basée sur un dipôle ponctuel est bien meilleure que celle que peut proposer une pointe NSOM classique à ouverture (dont le diamètre est 50 nm dans le modèle, soit quasiment ce qu'il se fait de mieux). La seule contrainte qui joue sur cette résolution spatiale est la distance pointe-surface. Les courbes de la figure 4.20 montrent à quel point un petit changement de cette distance augmente ou détériore la résolution optique. Si l'on compare ces courbes à la résolution d'environ 120 nm que nous avons obtenue sur l'image NSOM (figure 4.19), nous constatons que les valeurs sont cohérentes. En effet, la distance entre le nanodiamant et l'échantillon était estimée entre 20 et 30 nm, ce qui pourrait laisser espérer une résolution aux alentours de 100-150 nm.

Il faut toutefois prendre en considération le fait que le modèle présenté ici est délibérément simple. Il ne prend pas en compte par exemple le mouvement vertical de la pointe lié à la topographie, ce qui risque de dégrader légèrement la résolution optique lorsque ce mouvement sera inclus dans le modèle. De plus, dans ce modèle, nous considérons comme objets tests des émetteurs ponctuels fluorescents alors que l'échantillon imagé est constitué de bandes métalliques. Ceci nous pousse à dire qu'un modèle plus élaboré et adapté à nos échantillons ainsi que des mesures complémentaires à différentes altitudes sont nécessaires pour mieux appréhender la résolution que peut offrir notre sonde active.

4.5 Perspectives

Les nanodiamants contenant des centres colorés de type NV sont donc parfaitement adaptés à la réalisation d'une sonde active. Il est possible de travailler au niveau de la particule unique et leur robustesse optique les rend insensibles aux effets de clignotement et de blanchiment. Une telle sonde

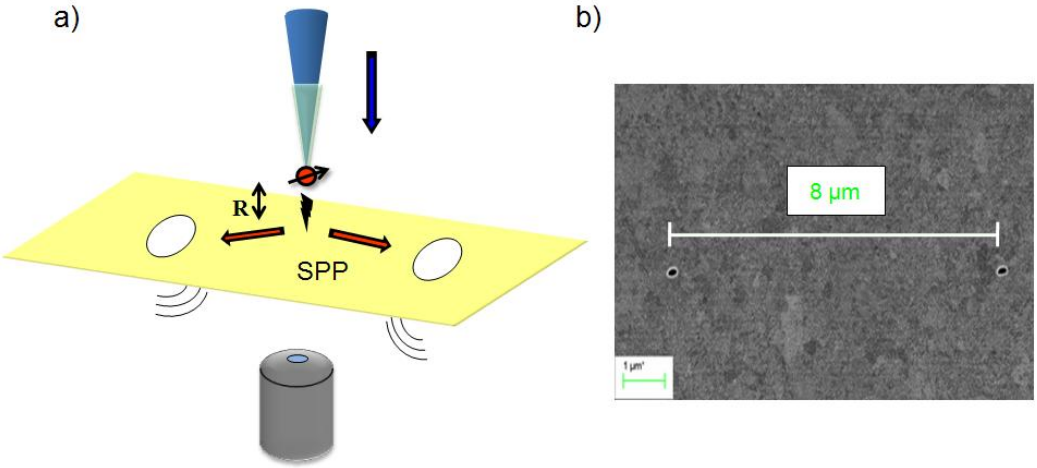

FIG. 4.21 – **a)** Schéma de principe d'une expérience impliquant une sonde active, basée sur un émetteur de photons uniques, couplée à une structure plasmonique dans une configuration type "fentes de Young". **b)** Cliché MEB d'une paire de trous (diamètre d'environ 200 nm) réalisés au FIB dans un film d'or déposé sur une lame en silice pure.

a été mise au point sur la base d'un nanodiamant de 20 nm contenant un seul centre NV^0 grâce à une méthode d'accrochage contrôlée. Le montage de corrélation développé durant cette thèse a permis de prouver l'unicité de ce centre NV. Nous avons acquis des images NSOM avec notre "pointe à photons uniques" ce qui nous a permis de discuter la résolution de notre système. Pour approfondir cette discussion des expériences complémentaires doivent être menées et la méthode d'accroche par polymère doit continuer à être améliorée pour approcher la pointe toujours plus près de la surface sans que le nanodiamant ne se décroche.

En parallèle, nous avons commencé à développer une méthode chimique très prometteuse, en collaboration avec Fabien Dubois et Alain Ibanez de l'Institut Néel, pour accrocher ces nanocristaux de diamant en bout de pointe. Ce travail, déjà bien avancé, n'a pas été présenté dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité. En effet la technique semble prometteuse et un dépôt de brevet est envisagé.

Une pointe à photons uniques permet d'envisager des expériences d'optique quantique. Dans ce but, un échantillon a été réalisé sur le principe du montage des "fentes de Young" qui a permis de démontrer la dualité onde-corpuscule de la lumière. L'échantillon, dont on voit un cliché MEB sur la figure 4.21 b), est constitué d'un film d'or de 200 nm d'épaisseur déposé sur

une lame en silice pure. Des séries de trous, d'un diamètre de 200 nm, ont été réalisées dans ce film au moyen d'un FIB. Le schéma de la figure 4.21 a) présente l'expérience envisagée. Rappelons-nous que l'utilisation de notre sonde active implique qu'un seul photon à la fois se trouve dans le système. Ce photon unique doit en principe exciter un plasmon de surface unique (quantique) [103, 104] qui devrait se recombiner en lumière propagative au niveau des trous. Nous espérons observer des phénomènes comparables à ceux de l'expérience des "fentes de Young", tel que l'interférence de ce plasmon unique avec lui-même. Ces expériences sont en cours.

Conclusion et perspectives

L'objet de ce travail de thèse, présenté dans ce manuscrit, a été d'identifier et d'utiliser des nano-objets fluorescents possédant les caractéristiques favorables à la réalisation et l'exploitation d'une sonde active pour l'optique en champ proche. En parallèle à ce travail de recherche nous avons développé le microscope NSOM, mis au point au cours de la thèse de Yannick Sonnefraud, dans l'optique de travailler avec des nano-objets luminescents uniques de façon plus précise. Les modes d'imagerie d'excitation-collection par la pointe et d'excitation champ large-collection par la pointe ont été développés et améliorés, permettant ainsi l'étude en NSOM de nouveaux échantillons impliquant notamment une sonde active. Enfin, l'adjonction d'un module de corrélation de photons a permis d'étudier encore plus précisément certaines nanoparticules, ouvrant ainsi la voie vers l'utilisation de sources de photons uniques dans la réalisation d'une sonde active.

Dans la continuité de la thèse de Yannick Sonnefraud, différents nano-émetteurs ont été étudiés avec des résultats plus ou moins concluants. Le cahier des charges que nous nous sommes fixés spécifiait que l'émission des particules devait être intense dans le visible, que ces émetteurs devaient être extrêmement photostables et posséder une taille aux alentours de 10 nm. Enfin, le fait que l'objet luminescent considéré soit une source de photons uniques pouvait présenter une vraie plus-value pour des expériences d'optique quantique.

Sur les quatre nano-émetteurs sélectionnés, deux n'ont pas présentés toutes les qualités requises pour réaliser une sonde active. Il s'agit de nanoparticules semiconductrices d'InP/ZnS sous la forme d'un système coeur-coquille qui n'ont pas encore affiché une photostabilité suffisante, et de nanoparticules d'oxydes de terres rares de Gd_2O_3 dopées au terbium (Tb^{3+}) qui n'émettaient pas assez de photons, empêchant de travailler au niveau de la particule unique (durée de vie du niveau excité trop élevée).

Les deux autres candidats, à savoir des agrégats de YAG dopés au cérium

et des nanodiamants contenant des centres colorés (NV), ont rempli toutes les conditions fixées. Dans un premier temps ces deux nano-émetteurs ont été caractérisés optiquement, puis deux méthodes différentes et complémentaires, basées chacune sur un type d'émetteur, ont été mises en place pour rapporter les nanoparticules en bout de pointe.

L'étape de synthèse des clusters de YAG a été une partie importante de ce travail de thèse. En effet, cet élément quaternaire (en tenant compte du cérium) n'avait pas encore été synthétisé par la méthode LECBD. Nous avons donc mis au point la production d'agrégats et vérifié qu'ils possédaient les mêmes propriétés que le matériau massif. Puis nous avons tiré parti de la méthode de synthèse LECBD pour les déposer directement en bout de pointes métallisées à ouverture. Il a été vérifié que cette fine couche d'agrégats, d'une taille de 10 nm, luminesçait toujours dans ces conditions et nous avons acquis des images NSOM d'échantillons tests grâce au champ proche du cérium. Cette étape intermédiaire a confirmé le potentiel de ces nano-objets fluorescents pour réaliser une sonde active. Afin de réduire le volume émetteur, une méthode de reprise de l'apex de la pointe par FIB a été développée. Ces travaux sont toujours en cours et seront repris par le futur doctorant notamment dans le but de lever les derniers verrous technologiques, ouvrant la voie à la réalisation d'une sonde active réellement nanométrique.

Les nanodiamants contenant des centres NV ont eux aussi été caractérisés optiquement avec notre microscope, et nous avons montré qu'avec ce dispositif expérimental il est possible comme dans le cas du YAG de connaître la taille des objets et de vérifier leur photostabilité, mais aussi de connaître le nombre de centres NV et leur état de charge dans chaque diamant grâce aux mesures de corrélations de photons et de spectrométrie. Nous avons alors développé une méthode d'accrochage contrôlée des nanodiamants, basée sur l'utilisation d'une pointe "fonctionnalisée" avec un polymère chargé positivement et sur le contrôle de la distance pointe-surface. Grâce à cette méthode, nous avons réalisé une sonde active à photons uniques, basée sur un nanodiamant de 20 nm contenant un seul centre NV^0, avec laquelle nous avons acquis des images en champ proche sur un échantillon test. Ces premières images acquises avec une source à photons uniques nous ont permis d'initier une discussion sur la résolution que peut offrir un tel système.

En effet, améliorer la résolution des NSOM à ouverture (en priorité, les NSOM sans ouverture possédant une résolution latérale intrinsèque meilleure) est une des potentialités qu'offre une sonde active. Nous avons notamment pu constater que la distance entre l'émetteur et l'échantillon est cruciale pour

avoir une bonne résolution optique. Mais un tel système ouvre bien d'autres perspectives.

Par exemple, la possibilité de manipuler un objet fluorescent de taille nanométrique dans les trois dimensions grâce à la pointe et donc de venir le positionner où bon nous semble. Nous pouvons donc envisager des expériences de FRET ultra-précises entre un donneur/accepteur déposé sur une surface et la sonde active, tout en ayant un contrôle sur la distance les séparant. Quand on sait à quel point cette distance est cruciale dans ce type d'interaction, l'intérêt de ce contrôle est évident [105]. Des expériences de couplage entre de telles sondes et des structures plasmoniques deviennent aussi possibles, permettant de transférer de l'information grâce aux plasmons de surface avec une source très locale [106].

Le fait d'avoir deux types de particules pour jouer le rôle de sonde active présente quelques avantages du fait que les propriétés physiques même des agrégats de YAG et des nanodiamants sont complémentaires.

Prenons le cas d'une sonde active basée sur quelques nanoparticules de YAG en bout de pointe. Si on considère le cas de la cartographie de LDOS photonique [107], la présence de plusieurs dizaines (voire centaines) de dipôles d'excitation, avec des orientations différentes dans chaque agrégat permettra d'être sensible et de sonder les différentes composantes du champ électrique tel un détecteur scalaire local, ce que ne pourrait faire un dipôle unique (centre NV). En effet, un dipôle unique se comporte comme un détecteur vectoriel local car il possède une orientation bien déterminée, il n'est donc excité que si la projection du champ électrique sur son axe est non nulle. Ce problème n'existera pas avec la sonde active à base d'agrégats de YAG dopés au cérium.

Inversement, pour des expériences de magnétométrie locale où un spin unique est requis, une sonde active à photons uniques basée sur un nanodiamant sera plus adaptée [108, 109]. Il en va de même pour des expériences d'optique-plasmonique quantique où il est souvent nécessaire d'avoir un seul photon à la fois dans le système étudié [93]. Nous donnons ici seulement quelques pistes, mais le champ d'investigation qu'offrent ces deux sondes actives est très grand.

Lorsque ces deux types de pointes seront pleinement opérationnelles, nous serons en possession de deux sources/détecteurs complémentaires et versatiles permettant de sonder en champ proche les propriétés électromagnétiques d'un grand nombre de spécimens.

Bibliographie

[1] E. Rittweger, K. Young Han, S. E. Irvine, C. Eggeling and S. W. Hell. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Physics*, 3, 144-147, 2009.

[2] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacio, M. W. Davidson, J. Lippincoot-Schwartz, H. F. Hess. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science*, 313 (5793), 1642-1645, 2006.

[3] M. J. Rust, M. Bates and X. Zhuang. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM). *Nature Methods*, 3, 793-796, 2006.

[4] J.-L. Basdevant, mécanique quantique, Ellipses, Ecole Ploytechnique, Edition Marketing, Paris, 56-58, 1986.

[5] J. M. Vigoureux, D. Courjon. Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertaincy principle and the Rayleigh criterion. *Appl. Opt.*, 31 (16), 3170-3177, 1992.

[6] E. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philos. Mag. A*, 6, 356-358, 1928.

[7] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40 (2), 178-180, 1982.

[8] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett*, 56 (9), 930-933, 1986.

[9] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz. Optical stethoscopy : image recording with resolution lambda/20. *Appl. Phys. Lett.*, 44 (7), 651-653, 1984.

[10] B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 096101, 2004.

[11] Y. De Wilde, F. Formanek, R. Carminati, B. Gralak, P.-A. Lemaoine, K. Joulain, J.-P. Mulet, Y. Chen and J.-J. Greffet. Thermal radiation scanning tunneling microscopy. *Nature*, 444, 740, 2006.

[12] Z. Ma, J. M. Gerton, L. A. Wade and S. R. Quake. Fluorescence near-field microscopy of DNA at sub-10 nm resolution. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 260801, 2006.

[13] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak. Breaking the diffraction barrier : Optical microscopy on a nanometric scale. *Science*, 251 (5000), 1468-1470, 1991.

[14] R. Kopelman, K. Lieberman, A. Lewis, W. Tan. Evanescent luminescence and nanometer-size light source. *Journal of luminescence*, 48 $\propto$ 49, 871-875, 1991.

[15] R. Kopelman, W. Tan, D. Birnbaum. Subwavelength spectroscopy, exciton supertips and mesoscopic light-matter interactions. *Journal of luminescence*, 58, 380-387, 1994.

[16] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar. Optical microscopy using a single-molecule light source. *Nature*, 405, 325, 2000.

[17] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-P. Poizat, V. Sandoghdar. Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near field optical microscopy. *Journal of Microscopy*, 202 (1), 2-6, 2001.

[18] L. Aigouy, Y. De Wilde, M. Mortier. Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (1), 147-149, 2003.

[19] L. Aigouy, Y. De Wilde, M. Mortier, J. Giérak, E. Bourhis. Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth-doped glass-particle-based tips for near-field optical imaging applications. *Applied Optics*, 43, 3829-3837, 2004.

[20] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. *Appl. Phys. Lett.*, 87 (18), 184105, 2005.

[21] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler, V. S. Letokhov. Local fluorescent probes for the fluorescence resonnance energy transfer scanning near-field optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 80 (15), 2625-2627, 2002.

[22] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler, I. Potapova, A. Mews, T. Basche. Scanning near-field optical microscopy using semiconductor nanocrystals as a local fluorescence and fluorescence resonance energy transfer source. *Journal of Microscopy*, 210 (3), 274-278, 2003.

[23] N. Chevalier, M. J. Nasse, J. C. Woehl, P. Reiss, J. Bleuze, F. Chandezon, S. Huant. CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 16, 613-618, 2005.

[24] Nicolas Chevalier. *Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2005.

[25] Y. Sonnefraud, N. Chevalier, J.-F. Motte, S. Huant, P. Reiss, J. Bleuze, F. Chandezon, M. T. Burnett, W. Ding, S. A. Maier. Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip. *Opt. Express*, 14, 10596-10602, 2006.

[26] Y. Sonnefraud. *Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2007.

[27] M. Foëx and J. P. Traverse. Remarques sur les transformations cristallines présentées à haute température par les sesquioxydes de terres rares. *Rev. Int. Temp. Réfract.*, 3, 429, 1966.

[28] J. Blok, D. A. Shirley. Systematic variation of quadrupole crystal-field shielding in rare-earth ethyl sulfates. *Phys. Rev.*, 143, 278, 1966.

[29] J. L. Prather. *Atomic Energy Levels in Crystals.* (U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.) NBS Monograph 19, 1961.

[30] B. Mercier. *Propriétés de luminescence et effets de confinement dans* Gd_2O_3 *:*Eu^{3+} *: études de nanocristaux issus de différentes voies de synthèse.* PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2005.

[31] E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level. *Nanoletters*, 4 (11), 2079-2083, 2004.

[32] Frédéric Chandezon, Peter Reiss. Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. *Techniques de l'ingénieur*, RE22, 1-15, 2004.

[33] C. Kittel. *Introduction to solid state physics.* Wiley, 1956.

[34] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Physique des solides.* EDP sciences, 2002.

[35] A. Efros. Interband light absorption in semiconductor sphere. *Semiconductors*, 16, 1209-1214, 1982.

[36] M. Nilmar, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383, 802-804, 1996.

[37] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Callagher, D. J. Nesbitt. Noexponential "'blinking"' kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior. *The journal of chemical physics*, 112 (7), 3117-3120, 2000.

[38] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Callagher, D. J. Nesbitt. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 67 (12), 125304, 2003.

[39] W. G. J. H. M. Van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. Van Lingen, C. de Mello Donega, A. Meijerink. Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (35), 8281-8284, 2001.

[40] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi. Blinking statistic in single semiconductor nanocrytal quantum dots. *Phys. Rev. B*, 63 (20), 205316, 2001.

[41] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*, 459, 686-689, 2009.

[42] B. Ainslie, K. Beales, C. Day, J. Rush. The design and the fabrication of monomode optical fiber. *IEEE Trans. Microwave theory Techn.*, 30 (4), 360-369, 1982.

[43] E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis. Collection mode near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 51 (25), 2088-2090, 1987.

[44] D. Courjon, C. Bainier. *Le champ proche optique : Théorie et application.* Springer-Verlag, 2001.

[45] D. Monk, D. Soane, R. Howe. A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications. *Thin Solid Films*, 232 (1), 1-12, 1993.

[46] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, U. Wild. High-quality near-field optical probes by tube etching. *Appl. Phys. Lett.*, 75 (2), 160-162, 1999.

[47] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona, F. Marquis-Weible. Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy : a process for smoother tips. *Appl. Opt.*, 37 (31), 7289-7292, 1998.

[48] N. Chevalier, Y. Sonnefraud, J. F. Motte, S. Huant, K. Karrai. *Aperture-size-controlled optical fiber tips for high-resolution optical microscopy. Review of Scientific Instruments*, 77 (6), 063704, 2006.

[49] Aurélien Drezet. *Le champ proche optique et la détection de nano-objets moléculaires individuels.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, 2002.

[50] C. Obermuller, K. Karrai. Far field characterization of diffracting circular apertures. *Appl. Phys. Lett.*, 67 (23), 3408-3410, 1995.

[51] Marvin Minsky. Microscopy apparatus. US Patent $N°3013467$, Ser. No. 695107, 1957.

[52] W. Lukosz, R. E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power. *J. Opt. Soc. Am.*, 67 (12), 1607-1614, 1977.

[53] W. Lukosz, R. E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *J. Opt. Soc. Am.*, 67 (12), 1615-1619, 1977.

[54] W. Lukosz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. III. Radiation patterns of dipoles with arbitary orientation. *J. Opt. Soc. Am.*, 69 (11), 1495-1503, 1979.

[55] K. Karrai, R. D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Appl. Phys. Lett.*, 66 (14), 1842-1844, 1995.

[56] C. Hubert, R. Bachelot, J. Plain, S. Kostcheev, G. Lerondel, M. Juan, P. Royer, S. Zou, G. C. Schatz, G. P. Wiederrecht, S. K. Gray. Near-field polarization effects in molecular-motion-induced photochemical imaging. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 4111-4116, 2008.

[57] Y. Babayan, J. M. McMahon, S, Li, S. K. Gray, G. C. Schatz, T. W. Odom. Confining standing waves in optical corrals. *ACS Nano*, 3 (3), 615-620, 2009.

[58] C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J. C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, C. Girard. Imaging the local density of states of optical corrals. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (9), 097402, 2002.

[59] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn. Siver nanowires as surface plasmon resonators. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 257403, 2005.

[60] A. Drezet, D. Koller, A. Hohenau, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn. Surface plasmon polariton microscope with parabolic reflectors. *Opt. Lett.*, 32 (16), 2414-2416, 2007.

[61] R. Hanbury-Brown and RQ Twiss. Interferometry of the intensity fluctuations in light ii. an experimental test of the theory for partially coherent light. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 243, 291-319, 1958.

[62] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique.* PhD thesis, Université Paris XI, 2002.

[63] P. Grangier. *Etude expérimentale de propriétés non-classiques de la lumière : interférence à un seul photon.* PhD thesis, Université Paris XI, 1986.

[64] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. L. Glasper, B. Lent. The temperature dependence of rare-earth activated garnet phosphors. I. Intensity and lifetime measurements on undoped and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1213, 1979.

[65] L. T. Su, A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, X. H. Zhang, J. L. Woodhead, C. J. Summers. Photoluminescence phenomena of Ce^{3+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanophosphors. *Journal of Applied Physics*, 102, 083541, 2007.

[66] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, B. Prevel, L. Bardotti, J. Tuaillon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lermé, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Negrier, F. Tournus, M. Gaudry. Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties. *Materials Transactions*, 42, 1460-1470, 2001.

[67] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo. Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG :Ce^{3+} nanoparticles synthesized by glycothermal reaction. *Journal of luminescence*, 127, 416-422, 2007.

[68] B. Masenelli, P. Melinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prevel, J. Kapsa, O. Boisron, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, M. Broyer. Rare earth based clusters for nanoscale light source. *The European Physical Journal D*, 34, 138-143, 2005.

[69] D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, E. Bernstein, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Esnouf. Structural transition in rare earth oxide clusters. *J. Chem. Phys.*, 125, 171104, 2006.

[70] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano. Photoluminescence enhancement of peg-modified YAG :Ce^{3+} nanocrystal phosphor prepared by glycothermal method. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 22129-22130, 2005.

[71] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG :Ce^{3+} phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 820-823, 2006.

[72] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu. Structural and optical properties of YAG :Ce^{3+} phosphors by sol-gel combustion method. *Journal of Crystal Growth*, 279, 357-362, 2005.

[73] M. J. Weber. Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+}-sensitized fluorescence in $YAlO_3$. *Journal of Applied Physics*, 44, 3205, 1973.

[74] C. Dujardin, J. C. Gacon, C. Pedrini. *Encyclopedia of Materials : Science and Technology.* New York : Elsevier, 5325-5329, 2001.

[75] P. Kukura, M. Celebrano, A. Renn, V. Sandoghdar. Imaging a single quantum dot when it is dark. *Nanoletters*, 9 (3), 926-929, 2009.

[76] R. Verberk, M. Orrit. Photon statistic in the fluorescence of single molecules and nanocristals : correlation functions versus distributions and on- and off-times. *J. Chem. Phys.*, 119, 2214, 2003.

[77] A. G. Macedo, D. Ananias, P. André, R. A. Sà Ferreira, A. L. Klolkin, L. D. Carlos, J. Rocha. Functionalization of atomic force microscope tips by dielectrophoretic assembly of Gd_2O_3 :Eu^{3+} nanorods. *Nanotechnology*, 19, 295702, 2008.

[78] A. Cuche, B. Masenelli, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, Y. Sonnefraud, P. Melinon, S. Huant. Fluorescent oxide nanoparticles adapted to active tips for near-field optics. *Nanotechnology*, 20, 015603, 2009.

[79] T. H. Taminiau, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, N. F. van Hulst. $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence. *Nanoletters*, 7 (1), 28-33, 2007.

[80] A. M. Zaitsev. Optical properties of diamond. A Data Handbook, Springer, 2000.

[81] X. He, N. Manson, P. Fisk. Electronic structure of the N-V center in diamond : Experiments. *Phys. Rev. B*, 53, 13427, 1996.

[82] A. Gali. Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit. *Phys. Rev. B*, 79, 235210, 2009.

[83] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen. Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond. *Phys. Rev. B*, 77, 081201, 2008.

[84] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276, 2012-2014, 1997.

[85] R. Brouri, A. Beveratos, J. P. Poizat, P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.*, 25, 1294-1296, 2000.

[86] A. Dräbenstedt, L. Fleury, C. Tietz, F. Jelezko, S. Kilin, A. Nizovtzev, J. Wrachtrup. Low temperature microscopy and spectroscopie on single defect centers in diamond. *Phys. Rev. B*, 60, 11503, 1999.

[87] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*, 20, 235602, 2009.

[88] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, B. Köhler. Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3096-3098, 1999.

[89] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, P. Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A Rapid Communication*, 64, 061802, 2001.

[90] F. Treussard, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, J. F. Roch. Photoluminescence of single coulour defects in 50 nm diamond nanocrystals. *Physica B*, 376, 926-929, 2006.

[91] Y. Sonnefraud, A. Cuche, O. Faklaris, D. Garrot, J. P. Boudou, T. Sauvage, J. F. Roch, F. Treussart, S. Huant. 25-nm diamond crystals hosting single NV color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy. *Opt. Lett*, 33, 611, 2008.

[92] A. Cuche, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, D. Garrot, J. P. Boudou, T. Sauvage, J. F. Roch, F. Treussart, S. Huant. Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobes for biology and near-field optics. *Journal of luminescence*, doi : 10.1016/j.jlumin.2009.04.089, 2009.

[93] R. Kolesov, B. Grotz, G. Balasubramanian, R. J. Stöhr, A. A. L. Nicolet, P. R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup. Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Physics*, 5, 470-474, 2009.

[94] C. Girard, O. J. F. Martin, G. Leveque, G. Colas des francs, A. Dereux. Generalized bloch equations for optical interactions in confined geometries. *Chem. Phys. Lett.*, 404, 44-48, 2005.

[95] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, O. Benson. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature. *Nanoletters*, 9, 1694-1698, 2009.

[96] J. R. Rabeau, A. Stacey, A. Rabeau, S. Prawer, F. Jelezko, I. Mirza, J. Wrachtrup. Single Nitrogen Vacancy centers in chemical vapor deposited diamond nanocrystals. *Nanoletters*, 7 (11), 3433-3437, 2007.

[97] S. Schietinger, T. Schröder, O. Benson. One-by-one coupling of single defect centers in nanodiamonds to high-Q modes of an optical microresonator. *Nanoletters*, 8 (11), 3911-3915, 2008.

[98] T. Van der Sar, E. C. Heeres, G. Dmochowski, G. de Lange, L. Robledo, T. H. Oosterkamp, R. Hanson. Nanopositioning of a diamond nanocrystal containing a single nitrogen-vacancy defect center. *Appl. Phys. Lett.* 94, 173104, 2009.

[99] E. Ampem-Lassen, D. A. Simpson, B. C. Gibson, S. Trpkovski, F. M. Hossain, S. T. Huntington, K. Ganesan, L. C. L. Hollenberg, S. Prawer. Nano-manipulation of diamond-based single photon sources. *Opt. Express* 17, 11287-11293, 2009.

[100] A. Drezet, S. Huant, J. C. Woehl. In situ characterization of optical tips using fluorescent nanobeads. *Journal of luminescence*, 107, 176-181, 2004.

[101] A. Drezet, M. Nasse, S. Huant, J. C. Woehl. The optical near-field of an aperture tip. *Europhys. Lett.*, 66, 41-47, 2004.

[102] H. Gersen, M. F. Garcia-Parajo, L. Novotny, A. Veerman, L. Kuipers, N. F. van Hulst. Near-field effects in single molecule emission. *Journal of Microscopy*, 202, 374-378, 2000.

[103] W. L. Barnes, A. Dereux, T. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424, 824-830, 2003.

[104] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391, 667-669, 1998.

[105] F. Reil, U. Hohenester, J. R. Krenn, A. Leitner. Förster-type resonant energy tranfer influenced by metal nanoparticles. *Nanoletters*, 8 (12), 4128-4133, 2008.

[106] E. Ozbay. Plasmonics : merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, 311, 189-193, 2006.

[107] K. Joulain, R. Carminati, J.-P. Mulet, J.-J. Greffet. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states to an interface. *Phys. Rev. B*, 68, 245405, 2003.

[108] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. *Nature*, 455, 648-651, 2008.

[109] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, M. R. Lukin. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455, 644-647, 2008.