

Sondes actives en champ proche pour la plasmonique et la plasmonique quantique

Oriane Mollet

▶ **To cite this version:**

Oriane Mollet. Sondes actives en champ proche pour la plasmonique et la plasmonique quantique. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY057 . tel-00767888

HAL Id: tel-00767888

https://theses.hal.science/tel-00767888

Submitted on 20 Dec 2012

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Oriane MOLLET

Thèse dirigée par **Serge HUANT** et **Bruno MASENELLI**

préparée à **l'Institut Néel CNRS**
dans **l'École Doctorale de Physique de Grenoble**

Sondes actives en champ proche pour la plasmonique et la plasmonique quantique

Thèse soutenue publiquement le **lundi 22 octobre 2012**,
devant le jury composé de :

Pr Renaud BACHELOT
Professeur, Université de Technologie de Troyes, Rapporteur
Dr Alexandre BOUHELIER
Chargé de recherche, Laboratoire Carnot de Bourgogne, Rapporteur
Dr Cyriaque GENET
Chargé de recherche, ISIS Strasbourg, Examinateur
Pr Étienne GHEERAERT
Professeur, Université Joseph Fourier Grenoble, Président du jury
Dr Serge HUANT
Directeur de recherche, Institut Néel Grenoble, Directeur de thèse
Pr Bruno MASENELLI
Professeur, INSA de Lyon, Directeur de thèse
Dr Aurélien DREZET
Chargé de recherche, Institut Néel Grenoble, Invité

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Une thèse, ce n'est pas seulement trois ans de travail, c'est aussi une étape, un bout de vie significatif qui, pour aboutir, doit beaucoup à beaucoup de monde. Par ces quelques lignes, j'aimerai remercier toutes les personnes qui ont croisé ma route au cours de mes trois années de thèse à l'Institut Néel.

Je remercie tout d'abord à Alain Fontaine puis Alain Schuhl, directeurs de l'Institut Néel de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie également les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont portés à mon travail : Étienne Gheeraert pour avoir accepté de présider ce jury, Renaud Bachelot et Alexandre Bouhelier, rapporteurs de ce manuscrit pour leur lecture attentive et leurs remarques critiques ainsi que Cyriaque Genet pour sa participation et la discussion intéressante lors de ma soutenance.

Un grand merci aussi à mes deux directeurs de thèse, Serge Huant et Bruno Masenelli, toujours présents malgré leurs emplois du temps chargés. Je vous remercie pour votre soutien et vos conseils toujours avisés qui ont été une aide précieuse pour ma réussite.

Je remercie aussi Aurélien Drezet personnage à l'humour inimitable (le seul qui puisse avoir un « chat de Schrödinger » (!) dans la gorge le jour de ma soutenance), incollable que se soit en optique en champ proche ou en plasmonique ou en optique quantique (etc.). Merci pour les discussions innombrables qui m'ont permis d'y voir plus clairs sur de nombreux sujets, merci pour le suivi quasi quotidien dont j'ai pu bénéficier grâce à toi et merci d'avoir parfois supporté ma mauvaise humeur quand, vraiment, rien ne marchait comme il faut.

Bien évidemment, je tiens à saluer Aurélien Cuche, mon mentor, qui m'a tout appris de la microscopie en champ proche et des sondes actives à base de nano-diamants dont il avait le secret. Je n'oublie pas non plus Jean-François Motte pour les pointes optiques, le FIB, le MEB, le bricolage en tout genre et les super bonnes blagues (hahaha –ironique). J'attends toujours la sortie ski pour te prouver que le snowboard c'est trop bien.

Le fait de travailler en codirection avec Lyon m'a permis de rencontrer et de collaborer avec de nombreuses personnes. Mes remerciements vont à l'équipe du LPMCN de Lyon, en particulier Patrice Mélinon, Brigitte Prével et Olivier Boisron pour son aide sur le bâti LECBD. Je remercie aussi l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler au sein des différentes collaborations NAPHO et PLASTIP, en particulier Érik Dujardin pour les échantillons de nano-

prismes ainsi que Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin pour les nano-diamants. Je remercie aussi Guillaume Bachelier pour les simulations sur les nano-prismes.

Au cours de ma thèse, j'ai aussi eu l'occasion d'enseigner sur les TP au CIME et au sein de la fameuse UE PHY121. Je remercie Hermann Sellier, Gilbert Vincent, Signe Seidelin et Alain Drillat de m'avoir donné cette possibilité. J'ai vraiment apprécié l'expérience.

Au sein de l'Institut, je remercie l'ensemble (passé et présent) de l'équipe Champ Proche qui m'a accueilli et permis de travailler dans une ambiance sympathique, pour citer ceux que je n'ai pas encore eu l'occasion de citer : Olivier, Samir, Jochen, Hervé, Clemens, Pierre, Jean-Yves, Éva, Pierre, Boris, Jean-Baptiste, Arnaud, Sven, Bénédicte, Sylvain, Laëtitia, Thomas, Antoine, Justine. Je remercie aussi les stagiaires qui ont partagé la salle de manip avec moi, Élodie, Pierre-Yves, James, Hussein et je souhaite bon courage à Nora et Martin à qui je passe le flambeau.

Merci à Sylvain, mon voisin d'en face au deuxième étage du bâtiment D, toujours prêt pour une petite pause café et interlocuteur de choix pour partager nos soucis d'expérimentateurs champ proche (mais pas que). Merci aussi à Sergent, Raoul et Antoine de garder la porte de leur bureau toujours ouverte pour accueillir les bavardes (– *Non je ne fais que passer mais… tu prendras bien un café ?*). Merci à Matias pour les discussions sans fin sur tous les sujets possibles. Et Christophe et Varz et Clément et Gauthier et Jessica.

Pour tous les aspects pratiques, je tiens à remercier le personnel administratif du département Nano, Véronique, Sabine, Louise, Mathilde et Marielle pour leur gentillesse et leur réactivité ainsi que Patrick et Julien du service informatique, Christophe Hoarau pour l'électronique et l'équipe de l'atelier de mécanique qui m'ont aidés même lorsqu'il s'agissait juste de percer un trou ou de couper une planche en deux.

Je ne peux pas évoquer ces trois ans de thèse sans remercier aussi mes indispensables amis qui m'ont supportée (dans tous les sens du terme !) tout au long de ma thèse à Grenoble, Lyon, Paris voire même depuis la Nouvelle-Zélande ! Je ne sais pas par qui commencer : Hélène, Léo, Archie et Bouss en particulier pour la banderole (mais quel talent !) mais aussi pour l'enthousiasme, la grimpe, le frizbi, le rock'n'roll et les bières, Thibaud et Hugo C. pour la coloc de choc du 4 rue Bally, les poulettes, Hélène, Paulin (D), Popo (R), Sophie, Jessica, Mathilde, Laurie, Lolita, et les irréductibles Ptit Clément, Val, Varz', Cerz', Matias, Caro… Impossible de résumer tout ce que votre présence a fait pour moi, je vous embrasse tous !

Mais je ne serais rien non plus sans ma famille, qui m'a permis de devenir ce que je suis aujourd'hui. Brièvement, merci Frérot (de m'avoir accueilli à Lyon mais aussi pour tout le reste), merci Papa, merci Maman, merci Migou de m'avoir donné le goût de la physique dès le berceau (ou presque !), merci à tous de m'entourer comme vous le faites.

Et enfin, *Merci Thierry*.

Table des matières

Remerciements *1*

Table des matières *3*

Introduction *7*

Chapitre 1 : Contexte : la Plasmonique *11*

1.1. Plasmons de surface sur un film métallique **13**

1.1.1. Cas d'une interface plane unique 13

1.1.2. Cas d'un film fin déposé sur un substrat 19

1.1.3. Résonances plasmoniques localisées 21

1.2. Excitation et observation des SP **23**

1.2.1. Relation d'accord de phase 23

1.2.2. Excitation locale des plasmons de surface 27

1.2.3. Détection par microscopie de fuites radiatives 29

1.3. Plasmonique quantique **31**

1.3.1. Concepts fondamentaux de l'optique quantique 32

1.3.2. Les débuts de la plasmonique quantique 39

Bibliographie du chapitre **43**

Chapitre 2 : Microscopie optique en champ proche présentation et dispositif expérimental *49*

2.1. Présentation **51**

2.1.1. Limite de diffraction 51

2.1.2. Champ proche optique 53

2.1.3. Mise en œuvre expérimentale 59

2.1.4. Sondes actives 61

2.2. Le SNOM au laboratoire **63**

2.2.1. Fabrication des pointes optiques 63

2.2.2. Contrôle de l'asservissement 70

2.2.3. Description et fonctionnement du SNOM 74
2.3. Dispositif expérimental complet : description sommaire 78
2.3.1. Montage d'excitation 78
2.3.2. Optique de collection 80
2.3.3. Dispositifs de mesure 85
Bibliographie du chapitre 88
Chapitre 3 : Nano-diamants fluorescents : mise en œuvre en sonde active 91
3.1. Centre coloré NV dans le diamant : un émetteur de photons uniques 93
3.1.1. Description 93
3.1.2. Détection d'un nano-diamant contenant un centre unique 95
3.1.3. Photochromisme 102
3.2. Création des centres NV dans les nano-diamants 107
3.3. Utilisation des centres NV en sonde active 109
3.3.1. Méthode d'accroche *in situ* d'un nano-diamant unique 109
3.3.2. Caractérisation de la sonde active à photons uniques 113
Bibliographie du chapitre 117
Chapitre 4 Sonde active à base de centres NV pour la plasmonique quantique 121
4.1. La microscopie de fuites radiatives 123
4.1.1. Excitation monochromatique (λ = 647 nm) 123
4.1.2. Artéfact 128
4.1.3. Excitation polychromatique en fluorescence 129
4.2. La sonde active, une source ponctuelle de SP quantiques 133
4.2.1. Problématique 133
4.2.2. Description de l'expérience 133
4.2.3. Résultats 135
4.2.4. Conclusion 137
4.3. Conservation de la cohérence du second ordre 138
4.3.1. Problématique 138
4.3.2. Description de l'expérience 139
4.3.3. Imagerie LRM et cohérence spatiale du premier ordre 139
4.3.4. Mesures d'autocorrélation et cohérence du second ordre 142
4.3.5. Conclusion 145
4.4. Plasmonique quantique résolue spatialement 145

4.4.1. Description de l'expérience 145
4.4.2. Résultats 147
4.4.3. Modélisation 148
4.4.4. Test complémentaire 155
4.5. Conclusion et perspectives 156
Bibliographie du chapitre 159
Chapitre 5 : Sonde active à base de nanoparticules de YAG dopées au Cérium 161
5.1. Nanoparticules de YAG dopées au Cérium 163
5.1.1. Le matériau 163
5.1.2. Méthode de fabrication 165
5.1.3. Caractérisation des nanoparticules 168
5.1.4. Influence du taux de dopage en cérium 171
5.2. Réalisation d'une sonde active 174
5.2.1. Dépôt en bout de pointe 174
5.2.2. Travail sur la résolution 177
5.3. Étude sur des nano-prismes 184
5.3.1. Les nano-prismes 185
5.3.2. Description de l'expérience 186
5.3.3. Résultats préliminaires 189
5.3.4. Perspectives 193
Bibliographie du chapitre 194
Conclusion 197
Annexe A. Calibration de l'amplitude de vibration du diapason 203
Annexe B. Excitation des plasmons de surface d'un film d'argent 209
Annexe C. Méthode d'imagerie par reconstruction du plan de Fourier 213

Introduction

Il y a peu encore, il semblait peu réaliste d'utiliser des métaux pour transporter ou mettre en forme des faisceaux lumineux. En effet, les métaux sont connus pour absorber et dissiper fortement le rayonnement électromagnétique. Un des responsables de cette absorption est le *plasmon de surface*, un mode où la lumière est piégée à la surface du métal par l'interaction avec les électrons libres. Cependant, de par sa nature de mode hybride, le plasmon de surface permet aussi de concentrer et manipuler la lumière à des échelles sub-longueur d'onde. Ces propriétés sans précédent suscitent énormément d'intérêt et leur étude a été baptisée *plasmonique* en analogie avec la photonique ou l'électronique.

La découverte théorique des plasmons de surface (SP, *Surface plasmon*) remonte officiellement à 1958 (*1*) mais s'inspire de travaux plus anciens (Zenneck, Sommerfeld, Mie). La confirmation expérimentale arriva quelques années plus tard avec les expériences de spectroscopie de perte d'énergie d'électrons de Powell et Swan (*2*). À cette époque, les SP furent principalement utilisés en biologie ou en chimie pour exalter l'excitation et/ou l'émission des molécules et obtenir des signaux suffisamment intenses pour être analysés en spectroscopie Raman par exemple (*3*). Ce n'est qu'avec l'arrivée des techniques modernes de nano-fabrication que la plasmonique connut son véritable essor. Dans son article de 1998, T. Ebbesen *et al.* (*4*) signe la renaissance des SP comme vecteur incontournable de nombreuses applications (*5*). En particulier, les scientifiques y voient un moyen d'accorder deux mondes : le monde microscopique de la photonique à celui, nanométrique, de l'électronique.

En effet, il existe une différence d'échelle fondamentale entre les technologies photoniques basées sur des guides d'onde diélectriques (fibres optiques) et utilisées aujourd'hui tout autour du globe pour le transport d'information, et la microélectronique utilisée pour le traitement de cette information. Cette différence est imposée par la limite de diffraction de la lumière, qui empêche de concentrer le rayonnement électromagnétique sur des échelles bien inférieures à la longueur d'onde utilisée. Pourtant, l'utilisation de signaux lumineux pour le traitement de l'information permettrait de bénéficier comme en transport, d'une bande passante impressionnante, plus de mille fois supérieure à celle d'un conducteur électrique, et avec un niveau de pertes très faible, les deux problèmes majeurs auxquels vont devoir faire face les technologies de la microélectronique pour éviter la saturation. La plasmonique permet d'envisager de nouvelles réponses en amenant les capacités de transfert de données de l'optique à l'échelle des dispositifs électroniques. Dans un premier temps, en développant des dispositifs plasmoniques pour interfacer un système électronique à un guide plasmonique, il serait possible de réaliser des interconnexions ultrarapides entre les cœurs

toujours plus nombreux des processeurs actuels et tirer ainsi partie sur une même puce des avantages de chaque technique (*6*). Puis, à plus long terme, se dessine aussi l'idée d'un ordinateur purement optique, basé sur des puces où l'information reste à tout instant de nature photonique. Cette perspective qui paraissait encore hors d'atteinte il y a quelques années commence maintenant à se concrétiser avec l'introduction d'éléments plasmoniques actifs, nano-sources plasmoniques, commutateurs, et même portes logiques. Enfin, en plus de son utilisation pour le transport de l'information classique, les SP apparaissent aussi comme des candidats intéressants pour l'information quantique (*7*). En particulier ils permettent d'exalter l'interaction des photons avec les émetteurs utilisés en cryptographie quantique ou dans les autres disciplines du traitement de l'information quantique.

En parallèle de ces développements, le besoin de caractériser la matière aux longueurs d'onde visibles à des échelles nanométriques a motivé le développement de nouvelles techniques d'imagerie qui permettent de franchir la limite de diffraction pour aller étudier la répartition des champs électromagnétiques confinés dans des volumes sub-longueurs d'onde. Ces études qui peuvent dépasser le cadre de la plasmonique ont pris le nom de *nano-optique*.

À cause de la limite de diffraction, les microscopes conventionnels souffrent d'une résolution limitée. Pour pallier à ce problème, l'un des outils les plus importants de la recherche en nano-optique a été mis au point : il s'agit du microscope optique en champ proche (SNOM) (*8*). Cet instrument a été développé en 1984 par D. Pohl *et al.* (*9*) dans la lignée des microscopes en champ proche (AFM, STM, etc.) inventés au cours de la même décennie. Comme dans tous les microscopes champ proche ou microscopes à sonde locale, une pointe très effilée est utilisée pour venir sonder la surface à très faible distance (de quelques angströms en STM à une vingtaine de nanomètres en SNOM). En SNOM, la sonde est une source de lumière de taille inférieure à la longueur d'onde placée au-dessus d'une surface à une distance elle-aussi sub-longueur d'onde pour créer et détecter des ondes évanescentes confinées au voisinage de la surface. Son principe reprend l'idée de base d'une microscopie optique non limitée par la diffraction proposée par E. H. Synge en 1928 dans laquelle la source d'ondes évanescentes est un trou percé dans un écran opaque qui interagit avec un échantillon pour révéler les détails sub-longueur d'onde de la structure du champ électromagnétique à sa surface.

Dans la technique de SNOM que nous utilisons, la nano-source du microscope est un nano-objet fluorescent attaché en bout de pointe. Cette technique baptisée SNOM à sonde active permet à la fois d'augmenter la résolution théorique atteignable en SNOM mais aussi de positionner le nano-objet qui constitue la sonde avec une précision nanométrique et de l'exciter directement grâce à la lumière laser injectée dans la fibre optique. En utilisant uniquement la lumière émise par l'objet, ces pointes ouvrent la voie à des études originales en nano-optique basées sur le positionnement précis du nano-objet dans un environnement contrôlé.

Mon travail de thèse présenté dans ce manuscrit aborde deux aspects. D'une part, je me suis intéressée à l'étude des propriétés des plasmons de surface dans le régime de la plasmonique quantique en utilisant pour cela une sonde active fabriquée à base d'un émetteur de photons uniques, le centre NV contenu dans les nano-diamants. D'autre part, j'ai poursuivi le travail de développement de nouvelles sondes actives, en particulier des sondes à base de nanocristaux de YAG dopés au cérium qui nous ont permis de démarrer de nouvelles études sur les résonances plasmoniques localisées de particules colloïdales.

Le manuscrit s'organise en cinq chapitres.

- Le Chapitre 1 est une introduction générale à la plasmonique, en particulier aux plasmons de surface se propageant à l'interface air/métal de films métalliques fins. Je m'intéresserai aussi dans cette partie aux méthodes utilisées pour exciter et détecter ces modes particuliers du champ électromagnétique et ce chapitre contient aussi une présentation plus spécifique de la plasmonique quantique, domaine que j'ai étudié plus particulièrement par la suite.
- Le Chapitre 2 s'intéresse à la microscopie optique en champ proche de manière générale puis, plus spécifiquement, au dispositif expérimental utilisé. Après une introduction aux idées et développements historiques qui ont permis l'invention de la microscopie optique en champ proche, ce chapitre détaille entre autres les améliorations apportées au dispositif au cours de ma thèse et la technique d'asservissement. Il contient aussi la description complète de l'expérience et de la manière dont le microscope en champ proche s'intègre dans le dispositif optique.
- Le Chapitre 3 présente le premier émetteur utilisé en sonde active : le centre NV dans les nano-diamants fluorescents. Sont regroupés dans ce paragraphe, une description de l'émetteur et des expériences que j'ai réalisées sur l'émetteur seul. Ce chapitre contient aussi la méthode de fabrication des sondes actives à base de centres NV, qui sont des sondes présentant une statistique non classique permettant la réalisation d'expériences d'optique ou de plasmonique quantique.
- Le Chapitre 4 est la suite directe du Chapitre 3. Il présente l'ensemble des expériences de plasmonique quantique effectuée avec la sonde active à base de nano-diamant. Il constitue la part centrale de mon travail. En étudiant l'interaction entre la pointe et la surface d'un film d'or, on démontre que la sonde active constitue une source ponctuelle efficace de plasmons de surface uniques. Puis, je me suis intéressée plus spécifiquement à la caractérisation des modes plasmoniques excités par la pointe pour montrer que grâce à leur propriété duale d'onde et de particules, ils conservent la cohérence du second ordre de la source qui les a créés.
- Le Chapitre 5 présente mes recherches effectuées sur les sondes actives à base de nanoparticules de YAG dopées au cérium. Il aborde les différentes

tentatives effectuées pour améliorer les pointes et présente les résultats préliminaires de l'étude menée avec ces pointes sur des nano-prismes colloïdaux en or.

- Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion reprenant tous les aspects de mon travail sur mes trois années de thèses et développant quelques propositions envisageables avec le dispositif expérimental actuel.

1. R. H. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical Review* **106**, 874 (1957).

2. J. C. Powell, J. B. Swan, Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum, *Physical Review* **115**, 869 (1959).

3. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, Surface-enhanced Raman scattering and biophysics, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, R597 (2002).

4. 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 (1998).

5. W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature* **424**, 824 (2003).

6. E. Ozbay, Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions, *Science* **311**, 189 (2006).

7. A. V. Akimov *et al.*, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* **450**, 402 (2007).

8. D. Courjon, C. Bainier, Near field microscopy and near field optics, *Reports on Progress in Physics* **57**, 989 (1994).

9. D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Optical stethoscopy: image recording with resolution lambda/20, *Applied Physics Letters* **44**, 651 (1984).

Chapitre 1 : Contexte : la Plasmonique

Chapitre 1 : Contexte : la Plasmonique *11*

1.1. Plasmons de surface sur un film métallique **13**

1.1.1. Cas d'une interface plane unique 13

1.1.2. Cas d'un film fin déposé sur un substrat 19

1.1.3. Résonances plasmoniques localisées 21

1.2. Excitation et observation des SP **23**

1.2.1. Relation d'accord de phase 23

1.2.2. Excitation locale des plasmons de surface 27

1.2.3. Détection par microscopie de fuites radiatives 29

1.3. Plasmonique quantique **31**

1.3.1. Concepts fondamentaux de l'optique quantique 32

1.3.2. Les débuts de la plasmonique quantique 39

Bibliographie du chapitre **43**

Ce but de ce chapitre est d'introduire les concepts de plasmonique à la base de mon travail de thèse. En particulier, les propriétés des plasmons de surface (SP, *surface plasmon*) se propageant à la surface de films métalliques seront détaillées en première partie (1.1). On s'intéressera rapidement dans cette partie aux modes plasmoniques supportés par les nanoparticules métalliques. Dans une seconde partie (1.2), on verra aussi les méthodes utilisées pour exciter et détecter ces modes particuliers du champ électromagnétique. Enfin, dans une troisième partie (1.3), je présenterai plus précisément le champ émergeant de la plasmonique quantique, c'est-à-dire l'étude des SP créés par couplage avec des photons uniques.

1.1. Plasmons de surface sur un film métallique

1.1.1. Cas d'une interface plane unique

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux SP se propageant à l'interface entre deux milieux semi-infinis, l'un métallique, l'autre diélectrique (*1*). Après avoir établi la relation de dispersion du plasmon de surface, qui lie sa fréquence au vecteur d'onde dans la direction de propagation, nous nous intéresserons à ses propriétés.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MÉTAUX

L'interaction entre la lumière et les métaux est déterminée par le comportement des électrons du métal. Elle peut être décrite simplement en introduisant une constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, fonction de la fréquence ω du champ électromagnétique. Ce qui différencie un métal d'un diélectrique, c'est la présence d'électrons de conduction dans le métal. En première approximation, on peut considérer que ce sont ces électrons libres qui sont responsables des propriétés optiques particulières des métaux. On utilise alors le modèle de Drude pour décrire le gaz d'électrons libres. Dans ce modèle, les électrons sont considérés comme des particules classiques qui se déplacent de manière plus ou moins ordonnée sous l'action d'un champ électrique externe. Leur déplacement est amorti par les collisions entre particules et avec les ions du réseau (*2*). La constante diélectrique s'écrit alors :

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \tag{1.1}$$

où $\omega_p = \sqrt{ne^2/(m_e\varepsilon_0)}$ est la fréquence plasma volumique, avec e et m_e, la charge et la masse effective des électrons libres et n le nombre d'électrons par unité de volume. Γ est une constante qui décrit l'amortissement du mouvement des électrons. Sa valeur est de l'ordre de 10^{14} s^{-1}.

L'expression précédente (1.1) peut être réécrite en séparant parties réelle et imaginaire puis simplifiée en utilisant le fait que, pour les fréquences optiques, $\omega \gg \Gamma$.

$$\varepsilon' \cong 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2$$
$$\varepsilon'' \cong \frac{\Gamma}{\omega}\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \qquad (1.2)$$

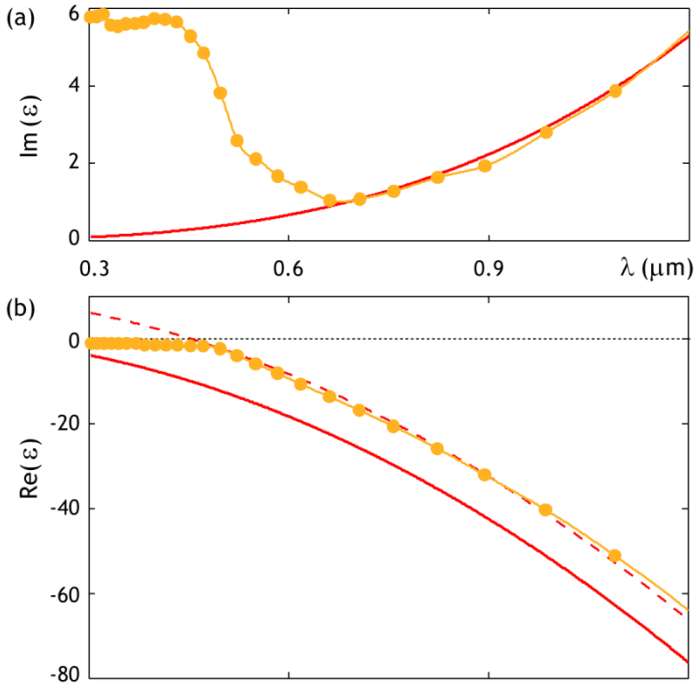


Figure 1.1 : Fonction diélectrique de l'or : (a) partie imaginaire et (b) partie réelle. Les courbes rouges pleines illustrent le modèle de Drude (expressions (1.2)). Les points orange correspondent aux valeurs expérimentales d'après (*3*). La courbe rouge pointillée reproduit le modèle de Drude avec un offset ε∞ qui permet de tenir plus ou moins compte des transitions interbandes.

Les fonctions définies en (1.2) ont été représentées pour l'or sur la Figure 1.1 (courbes rouges), avec $\omega_p = 13{,}8 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ et $\Gamma = 1{,}075 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$. On remarque que la partie réelle de la fonction diélectrique est négative sur tout le spectre visible. Cela implique une forte composante imaginaire de l'indice de réfraction et explique que la lumière ne peut pénétrer dans le métal que sur une très faible épaisseur. La partie imaginaire de ε décrit la dissipation associée au mouvement des électrons. Cependant, le comportement des électrons libres seuls ne permet pas de rendre compte pleinement des propriétés du métal (*1*). On a ajouté Figure 1.1, en orange,

les données expérimentales pour l'or, mesurées par Johnson et Christy (*3*). On remarque en particulier que la partie imaginaire est beaucoup plus grande que prévue en-dessous de 550 nm. Cela est dû aux électrons des bandes *d* qui peuvent transiter vers la bande de conduction par photoexcitation quand l'énergie des photons incidents est suffisamment importante. Nous verrons par la suite que la recombinaison radiative des électrons excités optiquement est à l'origine d'une luminescence de bande spectrale large dans le visible (*4*). Bien que très simplifié, le modèle de Drude permet de décrire qualitativement le comportement des métaux, en particulier je l'utiliserai pour illustrer simplement certaines propriétés des SP.

LE PLASMON DE SURFACE, UN MODE PROPRE D'INTERFACE

Les plasmons de surface correspondent à des oscillations collectives du gaz d'électrons libres à la surface d'un métal, accompagnées d'une onde plane transverse magnétique (TM) qui se propage le long de l'interface. La présence d'une distribution de charges en surface exige un champ électrique perpendiculaire à la surface mais qui reste évanescent dans les deux milieux.

On choisit un repère cartésien tel que l'interface soit confondue avec le plan $z = 0$ et la propagation du plasmon se fasse selon la direction $\hat{y}$ (Figure 1.2). Les milieux de part et d'autre de l'interface sont décrits par leur constante diélectrique : ε_1, réelle, strictement positive pour le diélectrique et $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i \cdot \varepsilon_2''$, fonction de ω pour le métal.
Le champ électromagnétique dans chaque demi-espace i peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \vec{B}_i &= B_{x,i}\hat{x} \cdot e^{i(k_y y + k_{z,i} z)} e^{-i\omega t} \\ \vec{E}_i &= (E_{y,i}\hat{y} + E_{z,i}\hat{z}) \cdot e^{i(k_y y + k_{z,i} z)} e^{-i\omega t} \end{aligned} \tag{1.3}$$

Dans chaque milieu, les champs vérifient l'équation d'onde. Cela se traduit par les relations suivantes pour les composantes du vecteur d'onde :

$$k_y^2 + k_{z,i}^2 = \varepsilon_i k_0^2 \tag{1.4}$$

avec $i = 1$ ou 2 et $k_0 = \omega/c$ est le vecteur d'onde de l'onde propagative de même fréquence. On notera que l'indice i a été omis pour la composante k_y. En effet, comme elle correspond à la propagation le long de l'interface, elle est bien évidemment continue. Dans la suite, on la notera k_{SP}.

La continuité des composantes tangentes à l'interface, B_x et E_y, impose de plus :

$$\frac{k_{z,1}}{\varepsilon_1} = \frac{k_{z,2}}{\varepsilon_2} \tag{1.5}$$

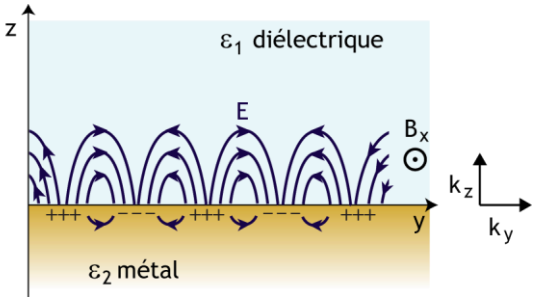


Figure 1.2 : Détail des distributions de charges surfaciques et de champs associées à un plasmon de surface se propageant le long d'une interface métallique.

En combinant les deux équations précédentes, (1.4) et (1.5), nous obtenons la relation de dispersion pour les plasmons de surface se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique :

$$k_{SP}^2 = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\right)\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \tag{1.6}$$

Il est aussi possible d'obtenir l'expression de la composante du vecteur d'onde dans chaque demi-espace $i = 1, 2$:

$$k_{z,i}^2 = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\right)\frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2} \tag{1.7}$$

Dans l'hypothèse d'un métal peu dissipatif, c'est-à-dire pour lequel $|\varepsilon_2'| > \varepsilon_2''$, on obtient $k_{SP} = k_{SP}' + i \cdot k_{SP}''$ avec :

$$\begin{aligned} \mathrm{k'_{SP}} &= \frac{\omega}{\mathrm{c}}\left(\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2'}{\varepsilon_1+\varepsilon_2'}\right)^{1/2} \\ k_{SP}'' &= \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2'}{\varepsilon_1+\varepsilon_2'}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\varepsilon_2''}{2(\varepsilon_2')^2} \end{aligned} \tag{1.8}$$

L'existence du plasmon de surface nécessite que k'_{SP} soit réel afin d'obtenir une propagation le long de l'interface, et k_z soit imaginaire pur de part et d'autre de l'interface pour que l'onde électromagnétique reste confinée à l'interface. Ces conditions sont obtenues pour $\varepsilon_2' < 0$ et $\varepsilon_2' < -\varepsilon_1$, ce qui est le cas pour les métaux dans le régime optique, comme nous l'avons vu précédemment. La partie imaginaire du vecteur d'onde k''_{SP} détermine l'absorption par le métal, responsable de l'amortissement du SP au cours de la propagation.

PROPRIÉTÉS

La Figure 1.3 représente l'évolution de la fréquence en fonction de la composante réelle k'_{SP} du vecteur d'onde plasmon dans la direction de propagation (définie par l'équation (1.8)) pour une interface air ($\varepsilon_1 = 1$)/métal. Le métal est décrit par la fonction diélectrique de Drude où l'on néglige l'absorption soit $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon'_2(\omega)$ comme défini en (1.2). La fréquence ω est normalisée à la fréquence plasma ω_p du métal.

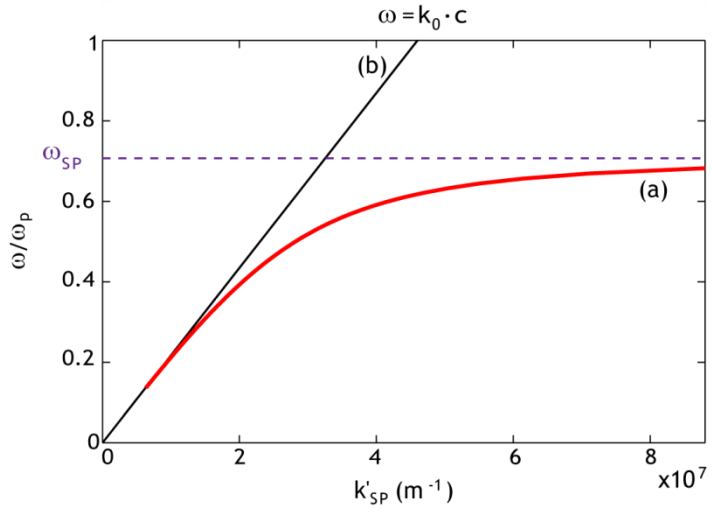


Figure 1.3 : (a) Relation de dispersion pour un plasmon de surface à l'interface air/or. On a aussi représenté l'asymptote horizontale à la courbe de dispersion : $\omega = \omega_{SP}$ qui correspond à la valeur maximale de ω imposée par le modèle de Drude. (b) Relation de dispersion du photon dans l'air $k_0 = \omega/c$, aussi appelée ligne de lumière dans l'air.

Plusieurs points méritent commentaire. Tout d'abord, pour une même fréquence, le vecteur d'onde k'_{SP} du SP, est toujours supérieur à k_0 pour un photon se propageant librement dans l'air. Cela est dû au caractère non radiatif du SP et signifie qu'aucune propagation dans l'air n'est possible. L'onde est bien confinée en surface. La conséquence principale de cette disparité des vecteurs d'onde est que les SP ne peuvent pas être excités simplement par un faisceau de lumière propagative. Il est nécessaire d'accorder le vecteur d'onde de la lumière incidente à celui du SP. Les techniques utilisées seront détaillées au paragraphe 1.1.3.

En outre, k'_{SP} est lié à k_z via la relation (1.4). Plus k'_{SP} sera grand devant k_0, plus le confinement transverse, déterminé par la partie imaginaire de k_z, sera important. Lorsque k'_{SP} est petit (infrarouge), la relation de dispersion du SP est quasiment confondue avec la ligne de lumière dans l'air. La propagation du plasmon de surface ressemble à celle d'une onde guidée parallèle à la surface (onde de Sommerfeld-Zenneck) et le confinement à l'interface disparait.

Au contraire, à grand k'_{SP}, c'est-à-dire lorsque $\varepsilon'_2 \to -\varepsilon_1$, la fréquence tend vers une valeur asymptotique :

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_1}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \tag{1.9}$$

Le confinement est maximal et le champ est concentré au niveau de la surface dans les deux milieux.

Pour un métal « réel », qui tient compte de l'absorption, la divergence de k'_{SP} n'existe pas (Figure 1.4). La partie réelle du vecteur d'onde du SP est limitée à une valeur maximale finie.
La partie imaginaire permet de définir la longueur de propagation du SP L_{SP}, qui correspond à la longueur pour laquelle l'intensité du SP diminue d'un facteur 1/e.

$$L_{SP} = \frac{1}{2k''_{SP}} \tag{1.10}$$

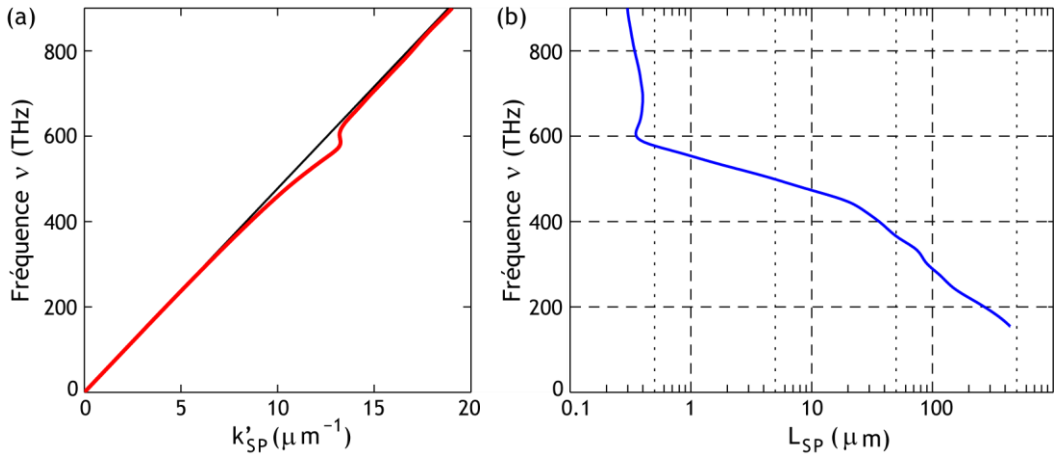


Figure 1.4 : Pour une interface or/air avec les valeurs de la constante diélectrique de l'or données par (3) (cf. courbe orange Figure 1.1) (a) Relation de dispersion du SP. (b) Longueur de propagation du SP.

Pour k'_{SP} petit, la longueur de propagation est importante mais lorsque k'_{SP} devient grand devant k_0, cette longueur diminue fortement (Figure 1.4 (b)). De manière générale, l'absorption augmente à mesure que le confinement transverse du champ augmente car une part de plus en plus importante de l'énergie est localisée dans le métal. Dans la pratique, les longueurs L_{SP} mesurées expérimentalement sont plus faibles que les valeurs théoriques car la surface métallique sur laquelle se propage le SP contient des défauts (rugosité) et surtout l'épaisseur du film métallique n'est pas infinie comme supposé tout au long de cette partie.

1.1.2. Cas d'un film fin déposé sur un substrat

En pratique, les structures plasmoniques sont constituées d'un système alterné de couches métalliques et diélectriques d'épaisseur finie. Dans mes expériences, ce système est très simple et consiste en un film fin d'or déposé sur un substrat de verre (Figure 1.5 (a)). Pour calculer la relation de dispersion d'un tel système, il est possible de reprendre un raisonnement identique à celui du paragraphe précédent, basé sur les équations de Maxwell et les relations de continuité des champs aux interfaces. Une méthode plus simple est d'utiliser les coefficients de Fresnel pour mettre en évidence une résonance dans la réflectivité du système. Cette résonance correspond à l'apparition d'un SP.

Pour une onde en polarisation TM, la réflectivité du système est donnée par :

$$r_{012} = \frac{E_r^{TM}}{E_0^{TM}} = \frac{r_{1,2} + r_{2,3}e^{2ik_{z,2}d}}{1 + r_{1,2}r_{2,3}e^{2ik_{z,2}d}} \tag{1.11}$$

avec les coefficients de Fresnel (en polarisation TM) tels que :

$$r_{i,j}^{TM} = \left(\frac{k_{z,i}}{\varepsilon_i} - \frac{k_{z,j}}{\varepsilon_j}\right) \Big/ \left(\frac{k_{z,i}}{\varepsilon_i} + \frac{k_{z,j}}{\varepsilon_j}\right) \tag{1.12}$$

i = 1, 2, j = 2,3 et $k_{z,i}$ comme défini en (1.4).

La singularité qui apparait dans la réflectivité lorsque le dénominateur vaut zéro correspond au plasmon de surface. On obtient donc une expression implicite pour la relation de dispersion d'un plasmon de surface se propageant sur un film métallique d'épaisseur finie :

$$1 + r_{1,2}r_{2,3}e^{2ik_{z,2}d} = 0 \tag{1.13}$$

La résolution numérique de cette équation fait apparaitre plusieurs modes guidés sur le film métallique. Le seul mode qui nous intéresse pour la suite est le mode plasmonique confiné à l'interface air/métal (encadré rouge Figure 1.5 (b)). Pour ce mode, on a tracé Figure 1.6, l'évolution de l'indice ainsi que la longueur de propagation en fonction de l'épaisseur du film. Ces deux grandeurs tendent vers des valeurs limites qui correspondent au cas du film infiniment épais. L'indice atteint rapidement sa valeur asymptotique n_{inf} (pour $d \cong 20$ nm) alors que L_{SP} ne sature qu'à partir de $d = 100$ nm.

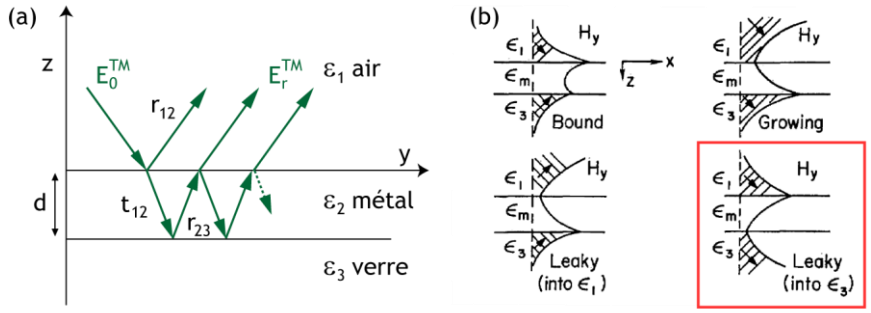


Figure 1.5 : (a) Schéma du système considéré. (b) Distribution des champs associés aux modes guidés d'un film métallique fin. Le mode encadré est le seul qui nous intéresse expérimentalement. Les flèches indiquent la direction du flux d'énergie dans les deux diélectriques. Tiré de (*5*).

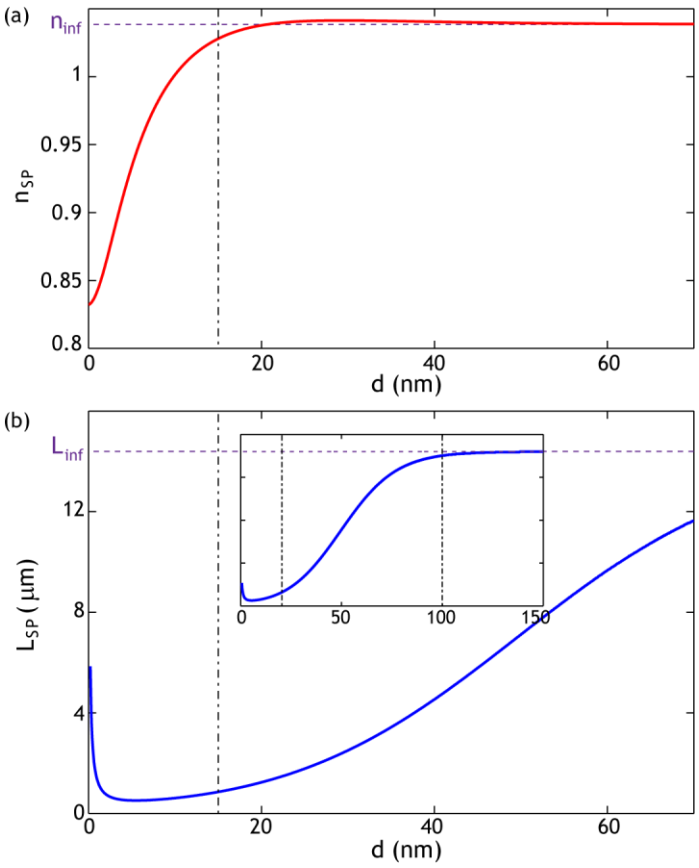


Figure 1.6 : Pour un système air/or/verre et un faisceau incident de longueur d'onde λ=661 nm (a) Évolution de l'indice du SP ($n_{SP} = k'_y/k_0$) avec l'épaisseur d du film métallique. (b) Évolution de la longueur de propagation du SP pour d, entre 0 et 70 nm. (Encart : pour d entre 0 et 150 nm)
Les droites $n = n_{inf}$ (a) et $L = L_{inf}$ (b) indiquent les valeurs limites de chaque grandeur dans le cas d'un film infiniment épais.

En fonction des valeurs de n_{SP} et L_{SP}, il est possible de distinguer trois gammes d'épaisseurs correspondant à trois régimes pour le SP :

- Pour des épaisseurs très fines, d < 20-30 nm, les modes des deux interfaces sont couplés, ce qui modifie complètement les propriétés du SP.
- Lorsque d > 100 nm, l'interface inférieure n'a plus aucune influence sur le plasmon de surface, qui retrouve les caractéristiques d'un SP se propageant le long d'une interface unique, définies au paragraphe précédent.
- Entre 30 et 100 nm, l'indice du SP a atteint sa valeur limite n_{inf}, ce qui indique que le mode SP n'est pas influencé par la présence d'une deuxième interface. Par contre, L_{SP} reste inférieure à la longueur de propagation attendue pour un film infini. Il existe une source de perte supplémentaire par rapport à l'interface unique : une fraction de l'énergie du SP fuit dans le substrat sous forme radiative. En effet, l'indice optique du verre, n_{verre} = 1.5, supérieur à n_{inf} = 1.04, autorise la propagation du plasmon de surface dans le substrat. Bien que cela diminue la longueur de propagation du SP, ce phénomène est utile pour observer leur propagation. Cela permet de mettre en œuvre une technique appelée microscopie de fuites radiatives (voir 1.2.3).

1.1.3. Résonances plasmoniques localisées

Les modes électromagnétiques confinés à la surface peuvent aussi exister dans le cas de systèmes métalliques de petites dimensions, c'est-à-dire ceux pour lesquels toutes les dimensions sont plus petites ou équivalentes à la longueur d'onde. Ces modes de surface sont appelés plasmons de surface localisés (LSP, *localised surface plasmon*) ou plus simplement résonances plasmoniques.

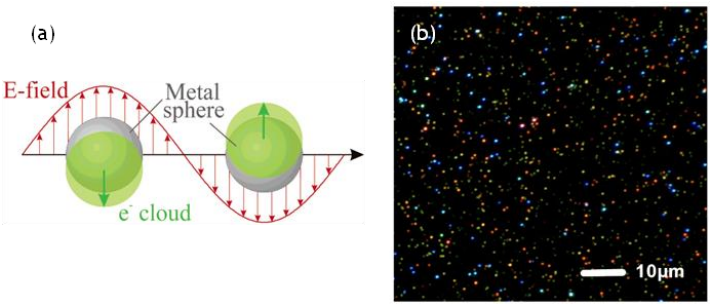


Figure 1.7 : (a) Représentation de la résonance plasmon localisée d'une sphère montrant le déplacement du nuage électronique avec le champ électrique incident. (b) Image en vraies couleurs de la lumière diffusée par différentes particules : nano-billes d'or (vert, jaune) et d'argent (bleu) et nano-bâtonnets d'or (orange, rouge). Cette image illustre bien les variations possibles de la réponse optique d'une particule en fonction de la géométrie. Image C. Sönnichsen.

Historiquement, les résonances plasmoniques des nanoparticules d'or sont utilisés depuis très longtemps pour la fabrication des verres teintés (vitraux rouges, coupe romaine de Lycurgus). Cependant, il a fallu attendre le début du 20e siècle et la théorie de Mie (1908) pour comprendre le phénomène physique porté par les petites sphères de métaux nobles. Il peut être expliqué de manière qualitative en prenant l'exemple d'une nano-sphère métallique soumise à un rayonnement lumineux. Pour certaines fréquences particulières, le champ électrique oscillant associé à l'onde lumineuse entraine une oscillation cohérente des électrons de conduction autour de la particule (Figure 1.7 (a)). La fréquence de ces résonances dépend de la densité d'électrons, de leur masse effective et des paramètres géométriques (forme et taille) de la particule (*6*). Ces modes plasmons localisés sont responsables de la réponse optique d'une particule (Figure 1.7 (b)), c'est-à-dire son spectre d'extinction qui dépend à la fois de l'absorption et de la diffusion du champ par la particule.

Du fait de leur localisation importante, les plasmons de surface supportés par les nanoparticules sont aussi responsables d'une exaltation intense du champ électrique en certains points sur quelques centaines de nanomètres autour de ces particules. Il est possible d'envisager de nombreux systèmes pour obtenir des LSP parmi lesquels les particules colloïdales synthétisées chimiquement (sphères, ellipoïdes, prismes (*7*), etc.) ou réalisées par lithographie électronique de films métalliques évaporés (structures non cristallines), les pointes métalliques (pour la détection de molécules uniques en TERS, *tip enhanced Raman scattering* (*8*) par exemple) ou les arrangements de plusieurs nanoparticules permettant grâce au couplage entre les particules d'obtenir des exaltations encore plus intenses que pour une particule seule.

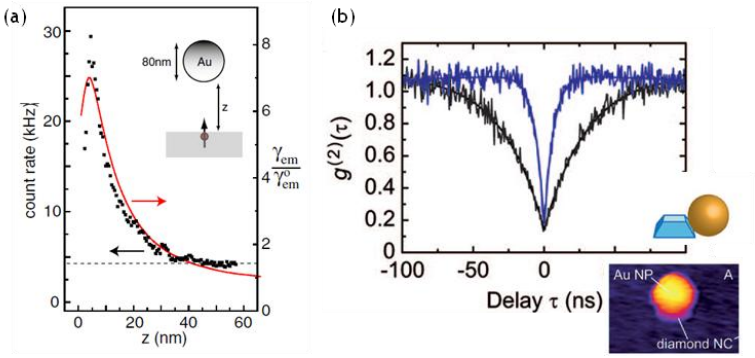


Figure 1.8 : Mesures expérimentales des modifications apportées sur un émetteur par la présence d'une bille d'or. (a) Dépendance du taux d'émission en fonction de la distance entre l'émetteur et la bille d'or montrant qu'il existe une distance optimale pour obtenir l'exaltation maximale. Tiré de (*9*). (b) Diminution de la durée de vie d'une source de photons uniques (un centre NV unique dans un nano-diamant) lorsqu'une bille d'or est placée de manière contrôlée à proximité du centre (courbe bleue). Cette mesure de $g^{(2)}$ (voir 1.3.1) permet de constater que l'exaltation amenée par l'excitation de LSP ne perturbe pas la statistique d'émission de photons uniques. Tiré de (*10*).

L'intérêt porté à ces nanoparticules est que, grâce à l'exaltation et au confinement du champ qu'elles permettent (*11*), il est possible augmenter et de contrôler l'interaction de la lumière avec des émetteurs quantiques disposés à proximité (*12*). P. Anger *et al.* ont montré que les taux d'excitation et d'émission (effet Purcell) des émetteurs sont modifiés par la présence des particules plasmoniques et que l'effet obtenu au niveau de l'émission dépend de la distance (*9*) (Figure 1.8 (a)). Cela offre des perspectives très intéressantes par exemple pour augmenter l'efficacité des LED à base de boîtes quantiques ou d'émetteurs fluorescents (*13*) et dans le domaine de l'optique quantique pour augmenter l'émission de fluorescence vers le champ lointain et modifier la durée de vie d'une source quantique (Figure 1.8 (b)) (*10*) (*14*) (*15*).

1.2. Excitation et observation des SP

Au cours des deux paragraphes présentant la propagation de SP sur des interfaces planes (1.1.1 et 1.1.2), nous avons discuté des propriétés des SP sans se soucier de la manière dont ils ont été créés. Cependant, de par leur nature d'onde confinée à l'interface, nous allons voir que leur excitation, et de la même manière leur observation, nécessite d'accorder à la fois le vecteur d'onde et la fréquence de la lumière incidente à ceux des SP par des techniques particulières détaillées au cours de cette partie. Notons que les plasmons localisés mentionnés au paragraphe (1.1.3) ne sont pas de la même nature que les plasmons propagatifs. Leur excitation peut être réalisée directement par de la lumière de fréquence (et polarisation) appropriée, sans tenir compte du vecteur d'onde incident.

La nature hybride des SP, à la fois photonique et électronique, autorise aussi leur excitation et leur détection de manière électronique. Historiquement, des faisceaux d'électrons ont été utilisés pour les premières études sur les SP (*16*) (*17*) (*18*). Parmi les études actuelles, on peut citer par exemple, l'excitation électrique des SP sous pointe STM (*19*) (*20*) (*21*) et la détection électrique de SP (*22*). Dans la suite, nous nous intéressons uniquement à l'excitation et la détection optiques des SP.

1.2.1. Relation d'accord de phase

Ainsi que nous l'avons remarqué précédemment, le vecteur d'onde du SP, k'_{SP}, est toujours supérieur à celui du photon de même fréquence se propageant librement dans l'air k_0. Cette disparité des vecteurs d'onde a pour conséquence qu'un SP ne peut pas être excité simplement par de la lumière propagative.

En effet, supposons qu'un film métallique soit illuminé par une onde plane [1] monochromatique de vecteur d'onde $k_0 = \omega/c$, arrivant sur la surface avec un angle d'incidence θ par rapport à la normale à l'interface (Figure 1.9 (a)). Pour une

[1] On considère dans cette partie uniquement des ondes planes transverses magnétiques puisque les SP n'existent pas avec des ondes transverses électriques.

énergie du photon incident, $\hbar\omega$, donnée, la conservation de la quantité de mouvement lors du couplage en plasmon de surface nécessite :

$$\hbar k'_{SP}(\omega) = \hbar k_y(\omega) = \hbar k_0(\omega) \cdot n \sin(\theta) \qquad (1.14)$$

où $k'_{SP}(\omega)$ vecteur d'onde du SP est défini par (1.6) ou (1.13) suivant la situation et n l'indice optique du milieu dans lequel se propage l'onde incidente. Pour une onde se propageant dans l'air ($n_1 = \sqrt{\varepsilon_1} = 1$), même pour une illumination en incidence rasante ($\theta = 90°$), la condition (1.14) ne peut être respectée. En effet, la courbe de dispersion du plasmon de surface se trouve au-delà de la ligne de lumière dans l'air pour tout ω. (Figure 1.9 (b)).

Un dispositif expérimental spécial est nécessaire pour accorder les vecteurs d'onde de la lumière incidente et du SP. On peut distinguer différentes méthodes utilisant soit un couplage évanescent en réflexion totale interne soit des effets diffractifs (Figure 1.10).

Dans la configuration historique de Kretschmann (*23*), le film métallique est illuminé à travers un prisme diélectrique à un angle d'incidence supérieur à l'angle critique de réflexion totale interne (Figure 1.10 (a)). Le vecteur d'onde de la lumière est augmenté par le milieu d'indice optique plus élevé $\left(n = \sqrt{\varepsilon_3} = 1.5\right)$. À l'angle d'incidence θ_{SP} pour lequel la composante k_y du vecteur d'onde incident coïncide avec le vecteur d'onde à l'interface air/métal, les SP sont excités par la lumière incidente par couplage évanescent à travers le film d'or. Dans ces conditions de résonance, un minimum piqué est observé dans la réflectivité du système. Les SP à l'interface prisme/métal ne peuvent pas être excités avec cette géométrie puisque la relation de dispersion de ce mode (non représentée sur la Figure 1.9) se trouve toujours au-delà de la ligne de lumière dans le verre. Pour obtenir des SP sur l'interface interne, une seconde couche d'indice de réfraction inférieur à celui du prisme doit être ajoutée entre le prisme et le film métallique (Figure 1.10 (b)).

Une autre géométrie utilisant un prisme a été proposé par Otto (*24*). Dans ce cas, le prisme est séparé du film métallique par une fine couche d'air (Figure 1.10 (c)). La réflexion totale interne à l'interface entre le prisme et l'air crée des ondes évanescentes dans la couche d'air qui vont se coupler aux SP à la surface du métal par effet tunnel optique. On retrouve la condition (1.14) pour θ_{SP}.
Une variante au couplage par prisme est l'utilisation d'un faisceau fortement focalisé grâce à un objectif de microscope d'ouverture numérique élevée. Dans cette configuration, l'objectif est amené au contact avec le substrat de verre supportant le film métallique par l'intermédiaire d'une fine couche de liquide d'immersion d'indice identique à celui du substrat. Le liquide d'immersion joue le rôle du prisme et permet d'augmenter la plage de vecteurs d'onde incidents disponibles. Là encore, l'excitation se fait par couplage évanescent à θ_{SP} défini par la relation (1.14).

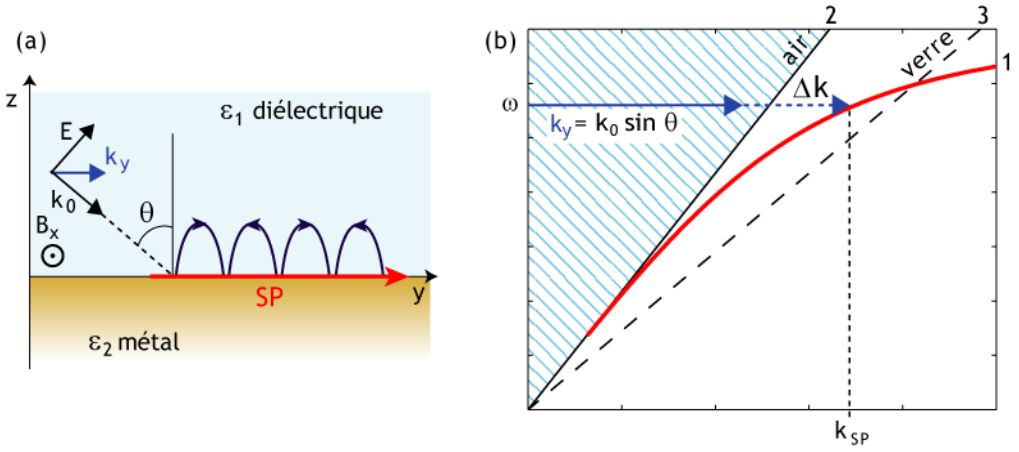


Figure 1.9 : (a) Schéma de la géométrie considérée : une onde plane, polarisée TM, de vecteur d'onde k_0 illumine une surface métallique sous un angle d'incidence θ. k_y correspond à la projection de k_0 sur la direction $\hat{y}$.
(b) 1. Relation de dispersion du SP pour une interface air/or (modèle de Drude, cf. Figure 1.3). 2. Ligne de lumière dans l'air ($k_0 = \omega/c$). 3. Ligne de lumière dans le verre ($k = 1.5 \cdot k_0$). Secteur hachuré : ensemble des ondes propagatives, le reste du cadre correspond aux ondes évanescentes.

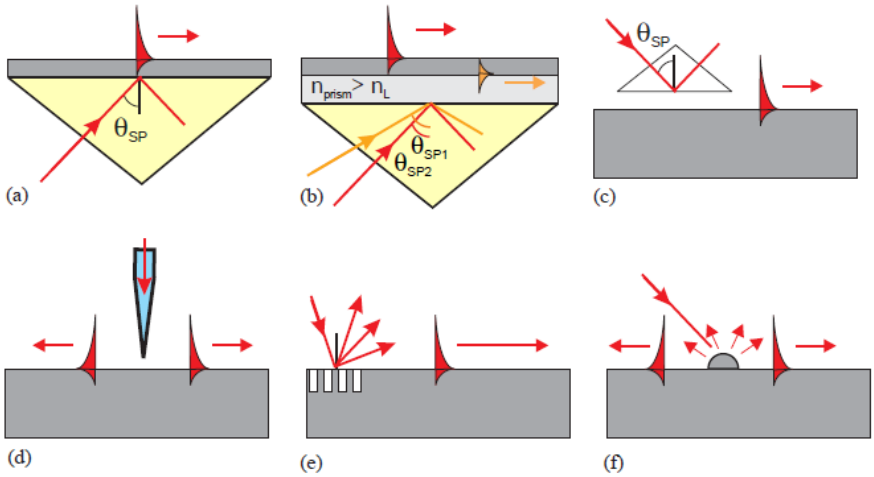


Figure 1.10 : Méthodes expérimentales d'excitation des plasmons de surface. (a) Configuration de Kretschmann. (b) Configuration de Kretschmann avec une seconde couche permettant d'exciter les plasmons de l'interface interne (en jaune). (c) Configuration de Otto. (d) Excitation par une pointe SNOM. (e) Diffraction par un réseau. (f) Diffraction par un défaut ou une nanostructure isolée.

Il est important de noter que, dans les configurations de couplage par ondes évanescentes (a–c), puisqu'il est possible exciter des SP par de la lumière propagative, réciproquement, une part de l'énergie de SP peut fuir dans le substrat sous forme d'une onde radiative (voir paragraphe 1.2.3).

Une autre manière d'assurer l'excitation des plasmons de surface est d'utiliser une méthode basée sur la diffraction de la lumière incidente soit par un réseau (Figure 1.10 (e)) soit par une nanostructure isolée (Figure 1.10 (f)). Alors, les composantes de la lumière diffractée dont le vecteur d'onde s'accorde à celui du SP seront couplées en plasmons de surface.
Dans le cas d'une nanostructure unique (trou (*25*), sillon gravé dans un film métallique (*26*), etc.) ou pour tout défaut du film dont une des dimensions au moins est inférieure à la longueur d'onde de l'excitation, la diffraction de la lumière incidente génère un large spectre de vecteurs d'onde Δk, ce qui assure le couplage en SP défini par :

$$k'_{SP}(\omega) \cong k_0(\omega)\, n \sin(\theta_i) + \Delta k \tag{1.15}$$

où ω est la fréquence de la lumière utilisée, θ_i l'angle d'incidence et n l'indice optique du milieu d'incidence.
En utilisant un réseau de trous ou de plots au lieu d'une structure unique, il est possible de sélectionner, pour un angle donné, les fréquences pour lesquelles (1.15) peut être réalisé. À une dimension, on peut montrer que Δk correspond aux multiples de $2\pi/a_0$ où a_0 est la période de la structure. Alors le réseau présente un comportement résonant, où le couplage en SP dans la direction du réseau est possible uniquement pour des fréquences (ou angles) vérifiant (p est un entier) :

$$k'_{SP}(\omega) \cong k_0(\omega)\, n \sin(\theta_i) + p \cdot \frac{2\pi}{a_0} \tag{1.16}$$

La forme du réseau permet de déterminer la forme et la direction du faisceau plasmonique (*27*). Lorsque toute la surface est modulée dans les deux directions, on obtient l'équivalent d'un cristal photonique à 2D (*28*). En choisissant les paramètres du réseau de manière pertinente, on crée des surfaces dont le comportement varie avec la longueur d'onde de la lumière incidente. Cela permet par exemple d'exercer un contrôle sur l'émission spontanée d'une molécule disposée sur la surface (*29*) ou pour sélectionner une longueur d'onde transmise dans le cas d'un réseau de trous. De manière réciproque, un réseau peut servir à renvoyer un plasmon de surface sous forme d'une onde lumineuse loin de l'interface, utile par exemple dans les diodes électroluminescentes, pour rendre l'extraction de lumière plus efficace, ou pour obtenir des faisceaux très directifs (*30*). Par le même mécanisme, une surface métallique rugueuse peut aussi entrainer l'amortissement du SP à cause de pertes radiatives dans l'air.

Toutes les méthodes d'excitation des SP que je viens de décrire (Figure 1.10 (a–c) et (e,f)) sont très répandues. Leur point commun est qu'elles utilisent toutes un faisceau de lumière focalisé. Par conséquent, la zone d'excitation des SP est une

tâche d'Airy dont la taille minimum est limitée par la diffraction (voir 2.1.1). Autrement dit, la zone de couplage doit avoir une extension minimum de l'ordre d'une demi-longueur d'onde de la lumière incidente pour éviter d'exciter l'ensemble de la structure. Ce constat fait apparaitre la nécessité d'une source locale d'excitation des SP. L'application de la microscopie optique en champ proche pour l'excitation des plasmons de surface procure une méthode nouvelle pour exciter localement les SP (Figure 1.10 (d)).

1.2.2. Excitation locale des plasmons de surface

La microscopie optique en champ proche[2] (SNOM, *scanning near-field optical microscopy*) utilise une source de lumière de taille inférieure à la longueur d'onde placée au-dessus d'une surface à une distance elle-aussi sub-longueur d'onde pour créer et détecter des ondes confinées au voisinage de la surface.

En SNOM à ouverture, la pointe est une fibre optique effilée et métallisée dont l'extrémité présente une ouverture de diamètre 50–100 nm. Du fait de sa taille, cette source génère tout un spectre d'ondes évanescentes en particulier le vecteur d'onde plasmon k_{SP}. Alors, utilisée sur une structure supportant la propagation de SP (film métallique, nano-fil métallique, etc.), elle peut servir à l'excitation locale et directe des SP, avec une précision sub-longueur d'onde sur le point d'injection des SP. Conceptuellement, cette technique peut être interprétée soit comme un couplage évanescent de la pointe vers le métal soit comme un couplage diffractif si l'on considère la lumière diffractée au niveau de l'ouverture sub-longueur d'onde.

L'excitation locale de plasmons de surface par une pointe à ouverture sur des films fins en or et en argent est démontrée pour la première fois en 1996 par B. Hecht *et al.* (*31*). La lumière d'excitation, adaptée à la nature du film métallique (514 nm pour l'argent, 633 nm pour l'or), est injectée dans la pointe et se couple en SP lorsque la pointe est située à une trentaine de nanomètres de l'interface air/métal. L'imagerie des SP est réalisée en collectant la lumière plasmonique qui fuit dans le substrat à un angle θ_{SP} (Figure 1.11 (a)).

Dans d'autres expériences réalisées avec une pointe SNOM à ouverture sur des films épais percés de trous, il a été montré qu'il est possible de contrôler la direction d'émission des SP au moyen de la polarisation de la lumière incidente dans la pointe. De cette manière, il est possible de sélectionner le ou les objets avec lesquels la pointe interagit par l'intermédiaire des SP. L'étude de Sönnichsen *et al.* (*32*) reporte l'observation d'interférences entre les SP diffusés entre deux trous alignés avec la direction de polarisation de la pointe. L'étude de Brun *et al.* (*33*) sur un système similaire à basse température montre que les SP lancés par la pointe peuvent être détectés grâce à l'émission de fluorescence d'une boîte quantique unique sélectionnée via la polarisation de la pointe. L'intensité collectée en fluorescence proportionnelle à l'excitation amenée par les SP permet de reconstruire la dépendance angulaire et radiale de l'émission plasmonique.

[2] Voir au Chapitre 2 pour une introduction détaillée sur cette technique

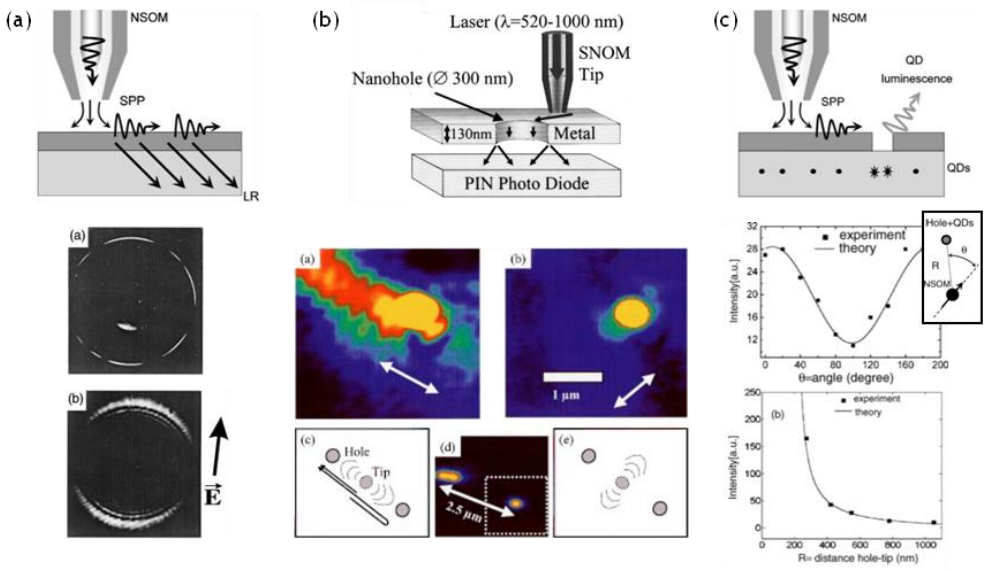


Figure 1.11 : Excitation locale de SP par le champ proche d'une pointe à ouverture. (a) Expérience de B. Hecht *et al.* : Dispositif expérimental et images obtenues en microscopie de fuites radiatives dans le plan de Fourier sur un film d'argent (en haut) et sur un film d'or (en bas). Tiré de (*31*). (b) Expérience de Sönnichsen et al. : Dispositif expérimental (film d'argent, λexc = 550 nm) et observation des interférences grâce à la lumière des SP (à 550 nm) diffusée au niveau du trou. Le processus d'interférences est schématisé en (c) et (e) pour une polarisation alignée avec les trous ou orthogonale à cette direction. Tiré de (*32*). (c) Expérience de Brun et al. : La pointe excite des SP sur le film d'aluminium qui, à leur tour, excitent la fluorescence de boîtes quantiques situées sous le film opaque. La mesure de l'intensité de fluorescence en fonction de la position de la pointe permet de reconstruire la distribution d'intensité des SP. Tiré de (*33*).

L'idée de détecter les SP (excités par une méthode quelconque) par la fluorescence de nano-objets se retrouve dans d'autres configurations : par exemple en plaçant l'émetteur servant à la détection en bout de pointe (*34*) ou en recouvrant la surface d'un tapis de molécules fluorescentes (*35*). Cette dernière méthode peut aussi permettre de moduler la propagation d'autres SP à la longueur d'onde d'émission des objets couvrant la surface (*36*).

De manière réciproque, on peut imaginer exciter des SP grâce à la fluorescence de nano-émetteurs dispersés sur une nanostructure plasmonique. Il s'agit là aussi d'une source locale puisque les SP se couplent à la longueur d'onde de fluorescence exactement à la position de l'émetteur. Le couplage est possible car une source ponctuelle émet un spectre de vecteurs d'onde k très large contenant en particulier le vecteur k_{SP} nécessaire au couplage en SP. Mais, comme dans l'air, ce vecteur est celui d'une onde évanescente, le couplage de la fluorescence vers le SP ne pourrait être réalisé qu'en champ proche. C'est cette configuration qui est utilisée par exemple en plasmonique quantique (1.3.2). Ce schéma d'excitation peut aussi être utilisé avec l'émetteur fluorescent attaché au bout d'une pointe SNOM. Cette

méthode est celle que nous utilisons (voir Chapitre 4). Elle permet de garder la même liberté de manipulation de la source de SP que celle obtenue en SNOM à ouverture.

1.2.3. Détection par microscopie de fuites radiatives

Les méthodes pour détecter les plasmons de surface sont aussi nombreuses et variée que celles utilisées pour l'excitation. En effet, comme nous avons déjà pu le mentionner par endroit, toute méthode servant au couplage des SP peut être renversée pour extraire le signal plasmonique. En particulier, en microscopie optique en champ proche, on peut utiliser la configuration PSTM (*photon scanning tunneling microscope*, cf. 2.1.3) pour imager en champ proche la distribution d'intensité générée par le plasmon en surface de l'échantillon (*37*). La Figure 1.12 présente un exemple d'images en PSTM sur un fil d'argent excité en configuration de Kretschmann (*38*).

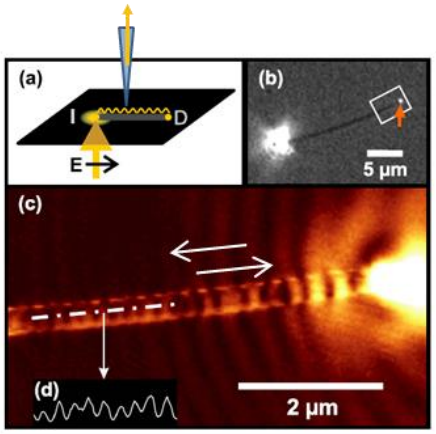


Figure 1.12 : (a) Configuration de la détection en PSTM. (b) Image de l'intensité diffusée : la structure est excitée au niveau du spot brillant, on remarque la lumière diffusée à l'autre extrémité du nano-fil (flèche). (c) Image PSTM au niveau du carré blanc en (b). Les SP invisibles en champ lointain sont maintenant observables. Comme indiqué par les flèches, les SP sont réfléchis au niveau de l'extrémité du fil. (d) Coupe au niveau des franges d'interférences (période :·$\lambda_{SP}/2$). Tiré de (*38*).

Une autre méthode très utilisée pour l'imagerie des SP se propageant à l'interface air/métal de films métalliques fins est la microscopie de fuites radiatives (LRM pour *leakage radiation microscopy*). Elle peut être vue comme l'équivalent en détection de la configuration de Kretschmann. À l'angle de fuite θ_{LR}, le plasmon de surface peut se propager dans le substrat par couplage évanescent à travers le film d'or.

La condition sur l'angle θ_{LR} (Figure 1.13 (a)) s'écrit de la même manière que pour θ_{SP} (angle d'excitation des SP dans la configuration de Kretschmann) :

$$k'_{SP}(\omega) = k_0(\omega) \cdot n_s \sin(\theta_{LR}) \tag{1.17}$$

avec n_s, l'indice optique du substrat. Le dispositif expérimental utilise soit un prisme en verre soit un objectif de grande ouverture numérique pour collecter les fuites radiatives.

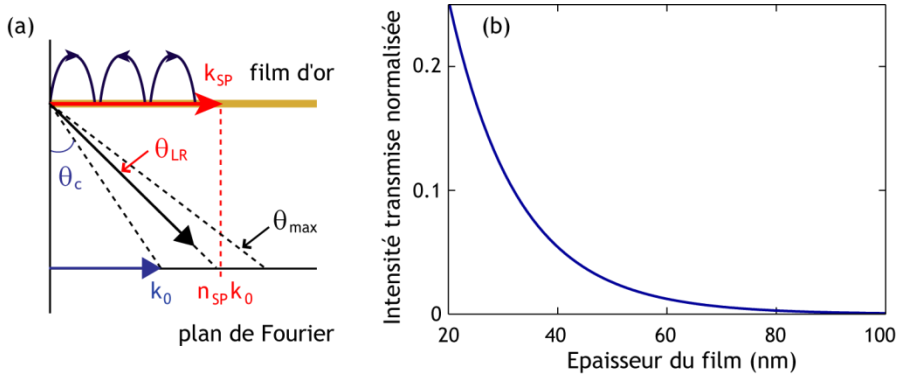


Figure 1.13 : (a) Schéma de principe de la microscopie de fuites radiatives permettant de définir θ_{LR}. (b) Évolution de la fraction de l'intensité plasmonique transmise à travers le film en fonction de son épaisseur.

Comme le couplage se fait grâce aux ondes évanescentes dans le métal, l'intensité des pertes radiatives dans le substrat dépend fortement de l'épaisseur du film d'or. La Figure 1.13 présente la fraction de l'énergie du SP perdue par fuites radiatives dans le substrat en fonction de l'épaisseur. À partir de 1% de transmission (épaisseur du film d'environ 60 nm), il est possible d'obtenir des images de bonne qualité en LRM (voir 4.1). Par contre, lorsque le film métallique devient trop épais (à partir 80 nm environ), la LRM n'est plus appropriée et d'autres techniques doivent être utilisées pour l'observation des SP (voir par exemple 4.4).

Comme son nom l'indique, la LRM nécessite que les SP fuient dans le substrat. Si l'indice plasmon est trop grand, par exemple pour un nano-fil au lieu d'un film fin, l'angle θ_{LR} défini en (1.17) n'est plus accessible en LRM. Il n'y a plus de fuites dans le substrat (*38*). C'est le cas par exemple du nano-fil présenté Figure 1.12 qui nécessite l'utilisation du PSTM pour voir les champs confinés. Lorsque l'accord des vecteurs d'onde (1.17) est possible, on obtient dans le plan-image de l'objectif, une image « instantanée » de la distribution des SP au niveau de l'interface similaire à la cartographie qu'on obtiendrait en PSTM (Figure 1.14). Cela signifie que la LRM transfert fidèlement l'information du champ proche vers le champ lointain si ce n'est que la résolution latérale en LRM est toujours limitée par la diffraction contrairement au PSTM.

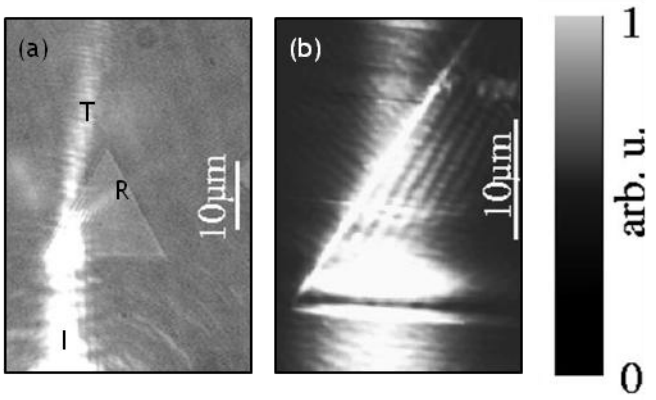


Figure 1.14 : Comparaison entre les images en LRM (a) et PSTM (b) de l'interaction de SP excités en configuration de Kretschmann à la surface d'un film d'or avec une structure triangulaire en SiO2 déposée sur le film et qui joue le rôle d'un prisme. On distingue clairement sur l'image (a), le faisceau incident (I), et les faisceaux transmis (T) et réfléchi (R). Tiré de (*39*).

De plus, comme le montre la Figure 1.11 (a), il est aussi possible d'accéder au plan de Fourier soit en défocalisant le système soit par un arrangement approprié de lentilles (décrit en 2.3.2). L'image dans le plan de Fourier est la transformée de Fourier de l'image dans le plan direct et correspond à la répartition des vecteurs $\vec{k}$ composant l'image directe. Comme les SP sont émis à un vecteur k'_{SP} bien déterminé (Figure 1.13 (a)), cette représentation est particulièrement intéressante en plasmonique puisque les plasmons apparaissent comme un cercle de diamètre n_{SP} indice du plasmon (en unité de k_o) (Figure 1.13 (a)).

1.3. Plasmonique quantique

Nous avons vu au cours de ces deux premières parties que les nanostructures métalliques supportent la propagation de modes électromagnétiques confinés à leur surface (1.1). Dans les bonnes conditions d'accord de phase (1.1.3), ces modes à deux dimensions peuvent être excités par une lumière laser et permettre ainsi de transférer une information classique le long de la structure plasmonique. En 2007, Akimov *et al.* (*40*) ont démontré expérimentalement qu'une source de lumière quantifiée pouvait de la même manière qu'une source classique exciter des plasmons de surface à la surface d'une nanostructure plasmonique. Cela signifie qu'un photon unique suffit à générer un SP. Ainsi, de même que la lumière est quantifiée en photons, le champ plasmonique peut être considéré comme formé de quasi-particules, les SP quantiques, sorte de photons 2D. Cette expérience a donné naissance à un champ de la plasmonique qui s'intéresse à l'étude de ces SP quantifiés : la *plasmonique quantique*. Ce domaine attire énormément d'intérêt

car il permet de transférer en deux voire une dimension et à une échelle sub-longueur d'onde les concepts et les avancées de l'optique quantique (*41*).

Nous allons profiter de ce paragraphe de présentation sur la plasmonique quantique pour présenter brièvement l'optique quantique (1.3.1) et quelques uns des concepts qui nous seront utiles dans la suite de ce manuscrit. Nous parlerons en particulier des sources de photons uniques et la manière de mettre en évidence expérimentalement la nature quantique de la lumière. Puis nous passerons en revue quelques expériences intéressantes de la plasmonique quantique (1.3.2).

1.3.1. Concepts fondamentaux de l'optique quantique

SOURCE DE PHOTONS UNIQUES

L'élément de base de toutes les expériences de l'optique quantique est une source lumineuse permettant d'émettre un photon et un seul à la fois.

Supposons que, pour atteindre ce régime, on utilise un laser très fortement atténué. La lumière émise par un laser suit une distribution poissonnienne que l'on caractérise par $\langle n\rangle=|\alpha|^2$, le nombre moyen de photons par pulse (Figure 1.15). Pour un faisceau fortement atténué, $\langle n\rangle\sim1$ et la probabilité d'obtenir un photon par pulse vaut $p(1) \approx \langle n\rangle$. La probabilité d'obtenir deux photons par pulse peut s'exprimer en fonction de p(1) telle que : $p(2) \approx \langle n\rangle^2/2 = p(1)^2/2$.

Pour une source à un photon qui soit efficace, on souhaite :

$$p(1) \to 1 \text{ et } p(2) \to 0 \tag{1.18}$$

Or, d'après le lien existant entre p(1) et p(2), pour obtenir une probabilité p(2) très faible, nécessairement p(1) doit être aussi très faible, c'est-à-dire $\langle n\rangle\to0$.
Par exemple, pour $\langle n\rangle=0.1$, environ un pulse sur 10 contient un seul et unique photon et un pulse sur 100 en compte deux, etc.

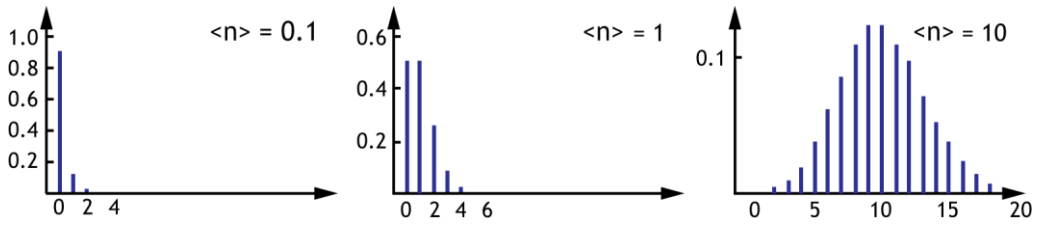


Figure 1.15 : Exemples de distributions poissonniennes pour $\langle n\rangle=0.1$, 1 et 10.

Ainsi, un faisceau-laser atténué ne constitue pas une source idéale pour obtenir des photons uniques. De plus, nous verrons qu'une telle source conserve une statistique classique. Pour les applications d'information quantique ou de

cryptographie quantique, de véritables sources de photons uniques sont nécessaires. On peut distinguer deux méthodes pour obtenir de manière efficace des photons uniques.

En utilisant un cristal non-linéaire, il est possible de générer des paires de photons par conversion paramétrique (SPDC, *spontaneous parametric down-conversion*) dont un des photons sert à étiqueter (*herald*) l'autre. Cependant, avec ce type de source, l'instant d'émission des photons uniques est aléatoire et il existe toujours une probabilité non nulle que plusieurs paires de photons soient émise en même temps. De plus, l'étiquetage nécessite une postsélection des photons. En effet, si l'on observe la statistique de l'ensemble des photons émis, on retrouve la statistique classique d'une source thermique.

Pour générer des photons uniques à la demande avec une statistique idéale, il faut utiliser un émetteur quantique unique (atome, molécule, etc.).
Supposons que l'émetteur, jusqu'alors dans son état fondamental, soit porté dans son état excité par un faisceau-laser. Après un temps τ caractéristique, le système retombe vers l'état fondamental en émettant un photon. Comme le système vient juste d'émettre un photon, il est nécessaire d'attendre ensuite un temps $t > 0$ fonction de r (taux de pompage) et $\Gamma = 1/T$ (taux d'émission spontanée) pour observer l'émission du photon suivant. Ainsi, à partir d'émetteurs quantiques, il est possible de produire des photons uniques tels que $p(1)=1$ et $p(2)=0$. En travaillant avec une excitation pulsée alors, après chaque impulsion, un photon unique sera émis avec une probabilité définie par l'efficacité quantique de l'émetteur dans un intervalle de temps déterminé par sa durée de vie radiative T (Figure 1.16 (b)).

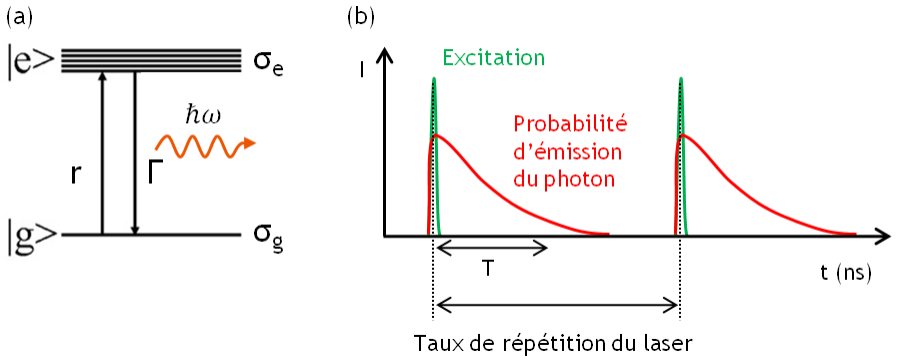


Figure 1.16 : (a) Représentation schématique d'un système à 2 niveaux, |g⟩ et |e⟩ avec r : taux de pompage, Γ=1/T taux d'émission spontanée. (b) Schéma de l'illumination pulsée. L'excitation apparait en vert, l'émission du système à deux niveaux en rouge.

Depuis les premiers travaux des années 1980 jusqu'à aujourd'hui, de nombreux systèmes ont été reconnus comme sources de photons uniques : les atomes ou les ions piégés (*42*), les boîtes quantiques semi-conductrices (*43*), les molécules uniques (*44*), les centres colorés dans une matrice-hôte telle que le diamant (*45*), etc. Dans nos expériences, la source de photons uniques que nous avons utilisée est le centre NV contenu dans les nanocristaux de diamant (*46*). Le centre NV présente de nombreux avantages[3] : il est aisément manipulable à température ambiante et ne subit ni photoblanchiment (contrairement aux molécules) ni clignotement (contrairement aux boîtes quantiques). Par contre, contrairement aux autres systèmes, son spectre est très large.

MESURE DE L'ASPECT QUANTIQUE D'UNE SOURCE

Pour déterminer le caractère quantique ou non d'une source, on analyse sa statistique d'émission accessible en mesurant de sa fonction d'autocorrélation d'intensité ou fonction d'autocorrélation du second ordre.

En optique classique, la fonction d'autocorrélation du second ordre est définie par :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t)\rangle}{\langle E^*(t)E(t)\rangle\langle E^*(t+\tau)E(t+\tau)\rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau)\rangle}{\langle I(t)\rangle\langle I(t+\tau)\rangle} \tag{1.19}$$

avec E(t) le champ électrique (partie à fréquence positive (*47*)) et I(t) et l'intensité de la lumière à l'instant t. $\langle \ldots \rangle$ indique une moyenne temporelle faite sur la répétition d'événements indépendants (l'émission est un processus markovien).

Pour une telle lumière « classique », c'est-à-dire qui peut être décrite sans l'aide des photons, cette fonction permet une mesure des fluctuations de l'intensité incidente. Alors, il est possible de montrer que la fonction $g^{(2)}$ vérifie :

$$\begin{aligned} &g^{(2)}(0) \geq 1 \\ &g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(\tau) \end{aligned} \tag{1.20}$$

Elle donne accès au degré de cohérence (du premier ordre) d'une lumière purement classique (*48*). En effet, pour une lumière chaotique (comme une source thermique), la fonction d'autocorrélation peut s'exprimer :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \left|g^{(1)}(\tau)\right|^2 \tag{1.21}$$

où $g^{(1)}$ est la fonction d'autocorrélation du champ électrique (premier ordre). Alors, $g^{(2)}(0) = 2$ et décroit avec τ jusqu'à atteindre 1 pour $\tau > \tau_c$ le temps de cohérence de la source. Pour une lumière parfaitement cohérente, $g^{(2)}(\tau) = 1$ quelque soit τ. C'est le cas d'une source-laser qui, de ce point de vue, peut être considérée comme classique.

[3] Pour une description détaillée, voir le Chapitre 3.

Si on reprend maintenant le raisonnement précédent en tenant compte de la nature corpusculaire de la lumière, la fonction $g^{(2)}$ change de signification. Il faut maintenant l'interpréter comme une mesure des coïncidences entre les événements de photodétection (*47*) (*49*) (*50*).
En effet, en utilisant la description quantique du champ électrique, l'équation (1.19) définissant la fonction d'autocorrélation doit être réécrite :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^{(-)}(t)E^{(-)}(t+\tau)E^{(+)}(t+\tau)E^{(+)}(t)\rangle}{\langle E^{(-)}(t)E^{(+)}(t)\rangle\langle E^{(-)}(t+\tau)E^{(+)}(t+\tau)\rangle} = \frac{\langle : I(t+\tau)I(t) : \rangle}{\langle I(t)\rangle\langle I(t+\tau)\rangle} \qquad (1.22)$$

La notation ⟨: … :⟩ indique que les opérateurs sont rangés dans l'ordre normal. La différence fondamentale entre les équations (1.19) et (1.22) est que $E^{(+)}(t)$ et $E^{(-)}(t)$ ne commutent pas.

Il est possible d'exprimer la fonction $g^{(2)}$ en fonction des probabilités de détection des photons comme :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(t, t+\tau)}{P(t)^2} = \frac{P(t+\tau|t)}{P(t)} \qquad (1.23)$$

où $P(t+\tau|t)$ est la probabilité conditionnelle de détecter un photon à l'instant $t + \tau$ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant t. Le facteur de normalisation $P(t)$ est la probabilité de détecter un photon à n'importe quel moment.

Pour un système à deux niveaux, il est impossible de détecter deux photons en même temps, ce qui signifie d'après (1.23) que dans ce cas $g^{(2)}(0) = 0$. Les conditions (1.20) ne sont donc plus toujours valables et il existe des états de la lumière pour lesquels on obtient au contraire :

$$\begin{aligned} &g^{(2)}(0) < 1 \\ &g^{(2)}(0) \leq g^{(2)}(\tau) \end{aligned} \qquad (1.24)$$

Les systèmes pour lesquels ces propriétés sont vérifiées manifestent un comportement strictement non classique. C'est en particulier le cas des émetteurs quantiques comme nous venons de le voir.

Le montage utilisé pour mesurer les corrélations d'intensité a été inventé en 1956 pour l'astronomie par R. Hanbury-Brown et R. Q. Twiss (*48*). Il a ensuite été utilisé pour la première fois en optique quantique en 1977 par H. J. Kimble, M. Dagenais et L. Mandel pour démontrer la nature quantique de la statistique d'émission d'un jet d'atomes de sodium (*51*). La description technique de ce montage est donnée au paragraphe 2.3.3 et les détails du lien exact entre la mesure et la fonction d'autocorrélation théorique peuvent être retrouvés paragraphe 3.1.2.

Pour terminer ce paragraphe sur la fonction d'autocorrélation, donnons l'expression de la fonction d'autocorrélation dans quelques cas qui nous intéressent.

Pour un système à deux niveaux, l'équation (1.23) entraine (*52*) :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\sigma_e(\tau)}{\sigma_e(\infty)} = 1 - e^{-\gamma\tau} \tag{1.25}$$

où $\sigma_e(\tau)$ est l'évolution temporelle de la population de l'état excité pour le système à deux niveaux et $\sigma_e(\infty)$ la population stationnaire et $\gamma = r + 1/T$ avec r le taux de pompage et T la durée de vie de l'émetteur.

Cette expression est modifiée pour N systèmes à deux niveaux comme :

$$g^{(2)}(\tau) \cong 1 - \left({}^{1}/_{N}\right) \cdot e^{-\gamma\tau} \tag{1.26}$$

Enfin, étudions le cas d'une source quantique qui émet en présence d'une source chaotique de statistique purement classique. Cette situation est intéressante puisque dans toute mesure expérimentale, il existe un bruit de fond aléatoire dont il va falloir tenir compte pour connaitre la statistique propre de la source quantique. Si l'on note I(t) = S(t) + B(t) l'intensité du signal mesuré où S correspond au signal utile et B au bruit de fond, alors on peut écrire :

$$g_{S+B}{}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \big(S(t+\tau) + B(t+\tau)\big)\big(S(t) + B(t)\big)\rangle}{\langle S(t) + B(t)\rangle^2} \tag{1.27}$$

Comme on considère un phénomène stationnaire, on peut choisir t = 0 et on ne notera pas la dépendance temporelle pour les signaux pris à 0. De plus, le signal et le fond sont totalement décorrélés et le bruit suit une statistique classique. L'expression (1.27) peut être réécrite comme :

$$g_{S+B}{}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle S(\tau)\, S\rangle}{\langle S+B\rangle^2} + \frac{\langle SB + BS + B^2\rangle}{\langle S+B\rangle^2} \tag{1.28}$$

On peut réordonner l'expression sous la forme :

$$g^{(2)}_{S+B}(\tau) = \frac{\langle S(\tau)\, S\rangle\langle S\rangle^2}{\langle S\rangle^2\langle S+B\rangle^2} + \frac{\langle S+B\rangle^2}{\langle S+B\rangle^2} - \frac{\langle S\rangle^2}{\langle S+B\rangle^2} \tag{1.29}$$

En introduisant $\rho = \langle S\rangle/\langle S+B\rangle$ et en reconnaissant $g^{(2)}_S(\tau) = \langle S(\tau)\ S\rangle/\langle S\rangle^2$, on obtient finalement l'expression de la fonction d'autocorrélation pour une source quantique S associée à une source classique B :

$$g^{(2)}_{S+B}(\tau) = g^{(2)}_S \rho^2 + 1 - \rho^2 \tag{1.30}$$

Le raisonnement effectué dans ce dernier cas est essentiellement classique néanmoins il garde sa validité dans le régime quantique (*51*).

ÉTUDE DES EFFETS NON CLASSIQUES

La première utilité des sources à photons uniques est qu'elles permettent d'accéder à des états purement quantiques permettant de tester des phénomènes n'ayant aucun équivalent en physique classique.

Historiquement, le premier d'entre eux est le phénomène d'interférence à un photon permettant de mettre en évidence la dualité onde-particule de la lumière. Les expériences d'interférences à un photon datent de 1909 quand G. I. Taylor utilisa un dispositif de fentes d'Young illuminé par une lampe très fortement atténuée pour reconstruire photon par photon la figure d'interférence (*53*). Cependant, comme nous l'avons vu, il ne s'agit pas de véritables états à un photon puisque les propriétés de cohérence du second ordre de ce type d'illumination ne peuvent être distinguées de celles d'un état classique. Au contraire, l'expérience fondatrice de P. Grangier, G. Roger et A. Aspect en 1986 présente la première démonstration d'interférences réalisée avec des photons uniques présentant une statistique purement quantique (*54*). Au lieu des fentes de Young, le dispositif utilise un cube séparateur (BS *beam-splitter*) pour créer deux chemins (corrélateur de Hanbury-Brown et Twiss ou HBT). En enregistrant les événements sur chaque chemin, il est possible de montrer un comportement quantique d'anticorrélation (Figure 1.17 (a)). Au contraire, lorsque les deux bras sont recombinés au moyen d'un second BS (interféromètre de Mach-Zehnder), le signal collecté sur chaque sortie est modulé en fonction de la différence de chemin optique et une figure d'interférence est observée (Figure 1.17 (b)).

Cette expérience d'interférence à un photon a été reprise ensuite avec différents types de sources à photons uniques dont des émetteurs quantiques à deux niveaux, ce qui permet entre autres une plus grande simplicité de l'expérience.

Le développement des sources de photons uniques a aussi permis de réaliser expérimentalement des expériences de pensée (*gedanken experiments*) telle l'expérience du choix retardé de Wheeler. Dans cette expérience, le second BS de l'interféromètre de Mach-Zehnder est ajouté ou non dans le chemin optique uniquement après que le photon ait passé le premier. De cette manière, le photon « ne connait pas » quelle mesure sera effectuée en sortie. L'expérience a été menée par V. Jacques *et al.* avec un centre NV unique contenu dans un nano-diamant produisant des photons à la demande grâce à une excitation pulsée (*55*).

Parmi les autres expériences d'optique quantique fondamentale, on peut aussi mentionner l'expérience de C. Hong, Z. Ou et L. Mandel (*56*) qui révèle le caractère bosonique des photons uniques. Dans cette expérience, deux photons uniques indiscernables (même instant d'arrivée, même polarisation, même longueur d'onde) interfèrent au niveau d'un BS. En sortie de BS, seuls deux cas des quatre envisageable avec un raisonnement classique peuvent être obtenus : aucune coïncidence n'est possible, les photons sortent soit tous les deux en 3 soit tous les deux en 4 (Figure 1.18). Cette expérience a entre autre été menée sur les photons émis par deux centres NV indépendants dans le diamant massif (*57*).

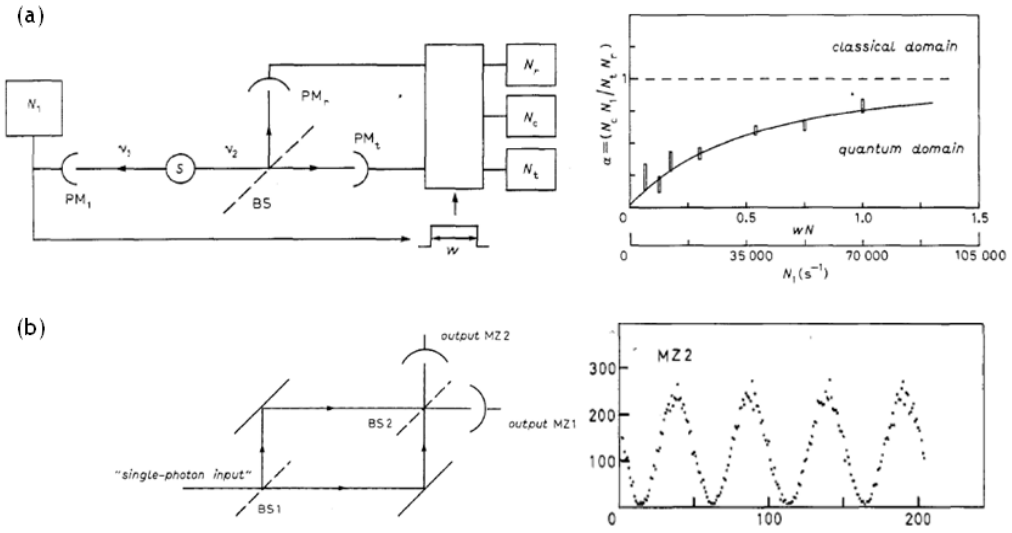


Figure 1.17 : Expérience de dualité onde-particule pour un photon unique par Grangier, Roger et Aspect. Tiré de (*54*). (a) Démonstration de l'anti-corrélation de la source. (b) Observation de l'interférence du photon avec lui-même.

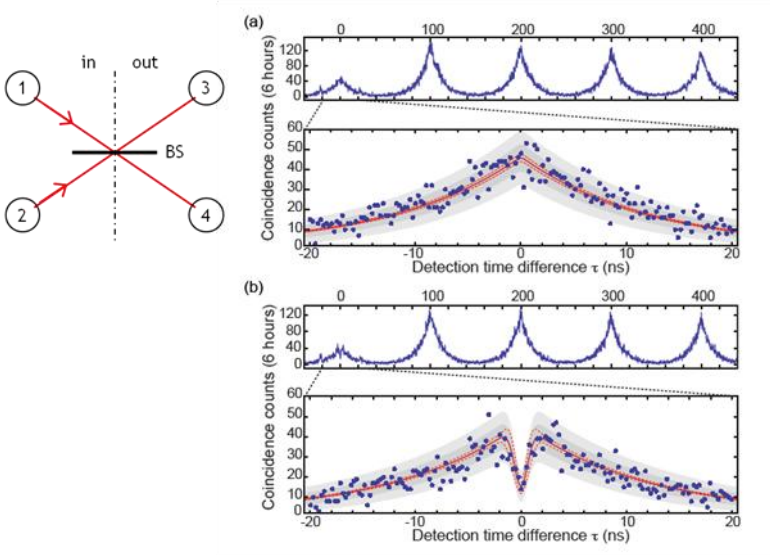


Figure 1.18 : Interférence quantique à deux photons. Schéma de principe : Deux photons uniques indiscernables sont envoyés sur les deux entrées 1 et 2 d'un cube séparateur. Les corrélations entre les sorties 3 et 4 sont mesurées ici en fonction du délai de détection. Les courbes de droites présentent le résultat obtenu lorsque : (a) les photons 1 et 2 sont polarisés différemment donc discernables et (b) les deux photons ont la même polarisation. L'anticorrélation n'est observée que dans le cas (b). Dans le cas (a), on retrouve le résultat attendu pour deux sources indépendantes. Tiré de (*57*).

APPLICATIONS DES SOURCES DE PHOTONS UNIQUES

En plus de permettre la réalisation d'expériences testant des aspects intrinsèques de la nature quantique de la lumière, les sources de photons uniques et l'optique quantique ont maintenant des applications « pratiques » pour le traitement de l'information quantique, c'est-à-dire la cryptographie quantique et l'informatique quantique. Je n'entrerai pas dans les détails de ces champs d'application mais il me parait intéressant de mentionner que l'émetteur que nous considérons pour nos expériences, le centre NV a déjà donné lieu à des développements à la fois en cryptographie quantique où il a été montré que le centre NV était une source fiable pour la distribution de « clé quantique » (*58*) et en informatique quantique où le centre NV peut être utilisé comme un qubit de spin (*59*).

Ce paragraphe nous a permis de mettre en lumière la richesse des possibilités amenées par l'optique quantique. Pour leur part, les nanostructures plasmoniques peuvent à la fois exalter et contrôler l'émission spontanée des émetteurs quantiques mais aussi confiner et guider sur des dimensions inférieures à la longueur d'onde (*60*). En combinant ces possibilités, la plasmonique quantique ouvre des perspectives intéressantes présentées (de manière non exhaustive) au paragraphe suivant.

1.3.2. Les débuts de la plasmonique quantique

L'idée de la plasmonique quantique est d'utiliser les plasmons de surface propagatifs comme vecteurs de l'information quantique de la même manière que peuvent l'être les photons.

Nous avons vu que le confinement important des modes plasmoniques permet d'exalter l'interaction lumière/émetteur et donc de mieux la contrôler. En utilisant des guides plasmoniques à une (nano-fils, nano-bâtonnets) ou deux dimensions (film métallique, guides linéaires) au lieu de nanoparticules, les modes plasmoniques excités sont des modes propagatifs à une ou deux dimensions. Il est possible de tirer partie de ce guidage pour envisager des applications telles que l'extraction efficace des photons uniques émis par une source quantique vers une fibre optique (*61*) ou le couplage à longue distance entre deux qubits pour réaliser des états intriqués grâce aux plasmons (*62*).

Pour envisager de telles applications, il est nécessaire en premier lieu d'étudier la nature quantique des plasmons de surface que l'on souhaite utiliser pour le transfert de l'information quantique. En 2002, E. Altewischer *et al.* (*63*) ont réalisé une première démonstration de la nature quantique du SP en montrant que la transmission assistée par plasmons de photons intriqués à travers des réseaux de trous dans des films métalliques conserve l'intrication.

L'une des premières expériences de plasmonique quantique est la démonstration du couplage d'une boîte quantique (QD, *quantum dot*) unique de CdSe avec les modes plasmoniques guidés d'un nano-fil d'argent par A. V. Akimov *et al.* en 2007 (*40*). Lorsque le QD se trouve à une distance optimale du nano-fil, les auteurs observent que 60% des photons émis par le QD se couplent sous forme de plasmons guidés dans le fil (Figure 1.19 (a)). Ainsi, le nano-fil agit comme une sorte de lentille de très grande ouverture numérique captant une fraction importante de l'émission du QD. De plus, une exaltation de 2.5 de l'émission spontanée du QD est observée. Mais l'aspect le plus important de cette étude est qu'elle démontre que la statistique sub-poissonnienne de la source est conservée à travers le canal plasmonique (Figure 1.19 (b)), un aspect crucial pour toute application des SP au transport de l'information quantique. Ainsi, ce système constitue une première source de plasmons uniques guidés. Le couplage avec un fil d'argent peut ensuite permettre l'interfaçage avec une détection électrique de l'émission du QD (*22*).

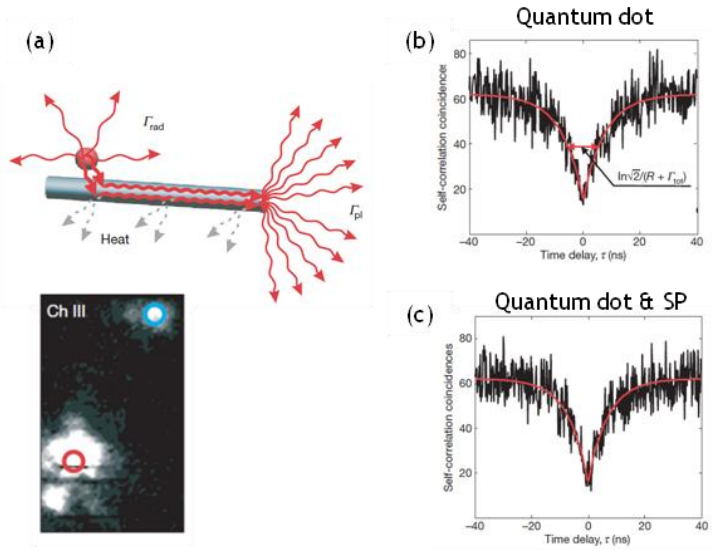


Figure 1.19 : (a) Schéma de l'expérience de A. V. Akimov *et al.* (*40*) avec l'ensemble des canaux de désexcitation possibles. L'image en bas montre l'émission enregistrée dans le plan de l'échantillon lorsque le QD (cercle rouge) est excité par un faisceau-confocal. Le cercle bleu marque l'extrémité du nano-fil. (b) Courbe d'autocorrélation enregistrée sur le QD qui montre qu'un unique émetteur est couplé au fil. (c) Courbe de corrélation enregistrée entre le QD (détecteur 1 au niveau du cercle rouge) et l'émission diffusée par le nano-fil (détecteur 1 au niveau du cercle bleu). Le creux à délai nul démontre que des SP uniques sont excités dans le nano-fil d'argent.

La dualité onde/particule des modes SP uniques guidés le long des fils d'argent a été étudiée par Kolesov *et al.* (*64*). L'émetteur quantique utilisé pour cette étude est le centre NV contenu dans un nano-diamant. Cette expérience reprend l'expérience fondamentale pour les photons (Figure 1.17) et démontre la nature duale des SP par l'observation à la fois d'une statistique sub-poissonnienne des SP et des interférences générées par ces SP uniques. Dans l'arrangement expérimental utilisé, l'émission équiprobable des SP vers l'une ou l'autre des extrémités du fil joue le rôle du BS du corrélateur (Figure 1.20 (a)). Pour obtenir l'équivalent d'un interféromètre, on considère uniquement d'une des extrémités (B), les plasmons partiellement réfléchis à l'autre extrémité interfèrent en (B) qui joue donc le rôle du second BS. Comme le NV ne peut pas être déplacé le long du fil, les interférences sont observées sur le spectre du NV (Figure 1.20 (b)).

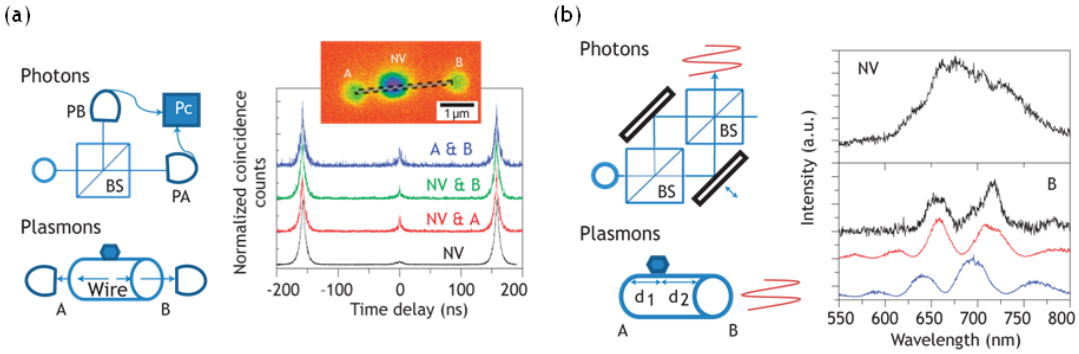


Figure 1.20 : Dualité onde-particule pour un plasmon unique excité par un centre NV et se propageant dans un nano-fil d'argent. Tiré de (*64*).
(a) ⋆ Schéma de l'expérience HBT pour des photons uniques et telle qu'elle a été réalisée pour les SP. ⋆ L'image en encart montre l'émission de fluorescence enregistrée dans le plan de l'échantillon lorsque le NV est excité par le faisceau-confocal. On distingue la lumière diffusée aux deux extrémités A et B du fil (dessiné en pointillés). ⋆ Les courbes présentent les résultats obtenus. Le pic manquant au délai nul indique à chaque fois la statistique sub-poissonnienne de l'émission observée. La courbe bleue, correspondant aux corrélations entre A et B présente la statistique du mode plasmonique seul et démontre l'unicité des SP se propageant dans le fil, c'est-à-dire le caractère corpusculaire des SP. (b) ⋆ Interféromètre de Mach-Zehnder utilisé pour observer l'interférence du photon avec lui-même et équivalent pour les SP. ⋆ Comparaison entre les spectres de fluorescence du diamant seul (NV) et de la lumière diffusée par le nano-fil en B (ligne noire). Suivant la longueur d'onde, l'interférence au niveau de l'extrémité du fil est constructive ou destructive, ce qui démontre la nature ondulatoire des SP uniques. La courbe rouge montre une simulation pour un fil de 29 nm de rayon.

Les deux expériences mentionnées ci-dessus démontrent la nature quantique du SP et la conservation des propriétés de cohérence d'un émetteur lors du transfert en SP et ce, malgré le nombre macroscopique d'électrons impliqués dans le processus. Les expériences présentées dans ce manuscrit au Chapitre 4 se placent dans ce contexte. Le but est de compléter les connaissances sur la nature quantique du SP en utilisant non plus des nano-fils mais des films fins et polycristallins, qui présentent des canaux de pertes supplémentaires dus à la rugosité du film par exemple. L'émetteur quantique considéré reste le centre NV dans les nano-diamants car il présente des caractéristiques d'émission très intéressantes (cf. Chapitre 3). L'utilisation sous forme de sonde active considérée pour toutes ces expériences permet de manipuler et déplacer le centre, contrairement aux études présentées ici dans lesquelles les émetteurs sont dispersés au hasard sur le substrat et la configuration expérimentale souhaitée est obtenue de manière statistique.

Bibliographie du chapitre

1. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-optics*, (Cambridge University Press, London, 2006).

2. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, sixth edition, 1980).

3. P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical contstants of noble metals, *Physical Review B* **6**, 4370 (1972).

4. A. Mooradian, Photoluminescence of metals, *Physical Review Letters* **22**, 185 (1969).

5. J. Burke, G. Stegeman, T. Tamir, Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal film, *Physical Review B* **33**, 5186 (1986).

6. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668 (2003).

7. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, Colloidal gold and silver triangular nanoprisms., *Small* **5**, 646 (2009).

8. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, Nanoscale Probing of Adsorbed Species by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *Physical Review Letters* **92**, 096101 (2004).

9. P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence, *Physical Review Letters* **96** 113002 (2006).

10. S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, O. Benson, Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature., *Nano letters* **9**, 1694 (2009).

11. J. A. Schuller *et al.*, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation, *Nature Materials* **9**, 193 (2010).

12. L. Novotny, N. F. van Hulst, Antennas for light, *Nature Photonics* **5**, 83 (2011).

13. K. Okamoto *et al.*, Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaN/GaN quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy, *Applied Physics Letters* **87**, 071102 (2005).

14. A. W. Schell *et al.*, Single defect centers in diamond nanocrystals as quantum probes for plasmonic nanostructures, *Optics express* **19**, 645 (2011).

15. R. Marty, A. Arbouet, V. Paillard, C. Girard, G. Colas Des Francs, Photon antibunching in the optical near field, *Physical Review B* **82**, 081403 (2010).

16. J. C. Powell, J. B. Swan, Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum, *Physical Review* **115**, 869 (1959).

17. H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons* (Berlin Heidelberg New York, Springer., 1980).

18. E. Kröger, H. Raether, Light emission from non radiative plasmons excited by electrons on smooth surfaces, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **244** 01394869 (1971).

19. T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, G. Dujardin, Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope, *Nanotechnology* **22**, 175201 (2011).

20. P. Bharadwaj, A. Bouhelier, L. Novotny, Electrical excitation of surface plasmons, *Physical Review Letters* **106** 226802 (2011).

21. R. Marty, C. Girard, A. Arbouet, G. Colas Des Francs, Near–field coupling of a point–like dipolar source with a thin metallic film: Implication for STM plasmon excitations, *Chemical Physics Letters* **532**, 100 (2012).

22. A. L. Falk *et al.*, Near-field electrical detection of optical plasmons and single plasmon sources, *Nature Physics* **5**, 475 (2009).

23. E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch. A* **23**, 2135–2136 (1968).

24. A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total internal reflection, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **216**, 398 (1968).

25. C. Genet, T. W. Ebbesen, Light in tiny holes, *Nature* **445**, 39–46 (2007).

26. J.-Y. Laluet, A. Drezet, C. Genet, T. W. Ebbesen, Generation of surface plasmons at single subwavelength slits: from slit to ridge plasmon, *New Journal of Physics* **10**, 105014 (2008).

27. J.-Y. Laluet *et al.*, Optimization of surface plasmons launching from subwavelength hole arrays: modelling and experiments., *Optics express* **15**, 3488 (2007).

28. S. Kitson, W. L. Barnes, J. Sambles, Full Photonic Band Gap for Surface Modes in the Visible., *Physical review letters* **77**, 2670 (1996).

29. S. Kitson, W. L. Barnes, J. Sambles, Surface-plasmon energy gaps and photoluminescence, *Physical Review B* **52**, 11441 (1995).

30. W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature* **424**, 824(2003).

31. B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D. W. Pohl, Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons, *Physical Review Letters* **77**, 1889 (1996).

32. C. Sonnichsen *et al.*, Launching surface plasmons into nanoholes in metal films, *Applied Physics Letters* **76**, 140 (2000).

33. M. Brun *et al.*, Remote optical adressing of single nano-object, *Europhysics Letters* **64**, 634 (2003).

34. L. Aigouy *et al.*, Near-field analysis of surface waves launched at nanoslit apertures, *Physical Review Letters* **98**, 153902 (2007).

35. H. Ditlbacher *et al.*, Fluorescence imaging of surface plasmon fields, *Applied Physics Letters* **80**, 404 (2002).

36. D. Pacifici, H. J. Lezec, H. A. Atwater, All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots, *Nature Photonics* **1**, 402(2007).

37. A. Drezet, A. Hohenau, J. R. Krenn, M. Brun, S. Huant, Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience, *Micron* **38**, 427 (2007).

38. H. Ditlbacher *et al.*, Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators, *Physical Review Letters* **95**, 257403 (2005).

39. A. Hohenau *et al.*, Dielectric optical elements for surface plasmons, *Optics letters* **30**, 893 (2005).

40. A. V. Akimov *et al.*, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* **450**, 402 (2007).

41. Z. Jacob, V. M. Shalaev, Physics. Plasmonics goes quantum, *Science* **334**, 463 (2011).

42. A. Kuhn, M. Hennrich, G. Rempe, Deterministic single-photon source for distributed quantum networking, *Physical Review Letters* **89**, 067901 (2002).

43. C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, Y. Yamamoto, Triggered single photons from a quantum dot, *Physical Review Letters* **86**, 1502 (2001).

44. B. Lounis, W. E. Moerner, Single photons on demand from a single molecule at room temperature., *Nature* **407**, 491 (2000).

45. I. Aharonovich *et al.*, Diamond-based single-photon emitters, *Reports on Progress in Physics* **74**, 076501 (2011).

46. A. Beveratos *et al.*, Room temperature stable single-photon source, *The European Physical Journal D* **18**, 191 (2002).

47. R. J. Glauber, The quantum theory of optical coherence, *Physical Review* **130**, 2529 (1963).

48. R. Hanbury Brown, R. Q. Twiss, Correlation between photons in two coherent beams of light, *Nature* **177** 27 (1956).

49. R. Loudon, *The quantum theory of light* (Oxford University Press, 3rd edition, 2000).

50. L. Mandel, E. Wolf, *Optical coherence and Quantum optics* (Cambridge University Press, 1995).

51. H. Kimble, M. Dagenais, L. Mandel, Photon antibunching in resonance fluorescence, *Physical Review Letters* **39**, 691 (1977).

52. A. Cuche *et al.*, Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip, *Optics express* **17**, 19969 (2009).

53. G. I. Taylor, Interference fringes with feeble light, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **15**, 114 (1909).

54. P. Grangier, G. Roger, A. Aspect, Experimental evidence for a photon anticorrelation effect on a beam splitter: a new light on single-photon interferences, *Europhysics Letters* **1**, 173 (1986).

55. V. Jacques *et al.*, Experimental realization of Wheeler's delayed-choice gedanken experiment., *Science* **315**, 966 (2007).

56. C. K. Hong, Z. Y. Ou, L. Mandel, Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference, *Physical Review Letters* **59**, 2044 (1987).

57. H. Bernien *et al.*, Two-photon quantum interference from separate nitrogen vacancy centers in diamond, *Physical Review Letters* **108**, 043604 (2012).

58. R. Alléaume *et al.*, Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source, *New Journal of Physics* **6**, 92 (2004).

59. E. Togan *et al.*, Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit., *Nature* **466**, 730 (2010).

60. D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, Plasmonics beyond the diffraction limit, *Nature Photonics* **4**, 83 (2010).

61. D. E. Chang, A. S. Sorensen, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, Quantum Optics with Surface Plasmons, *Physical Review Letters* **97**, 053002 (2006).

62. A. Gonzalez-Tudela *et al.*, Entanglement of two qubits mediated by one-dimensional plasmonic waveguides, *Physical Review Letters* **106**, 020501 (2011).

63. E. Altewischer, M. P. van Exter, J. P. Woerdman, Plasmon-assisted transmission of entangled photons, *Nature* **418**, 304 (2002).

64. R. Kolesov *et al.*, Wave–particle duality of single surface plasmon polaritons, *Nature Physics* **5**, 470 (2009).

Chapitre 2 : MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE PRÉSENTATION ET DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Chapitre 2 : Microscopie optique en champ proche présentation et dispositif expérimental *49*

2.1. Présentation **51**

2.1.1. Limite de diffraction 51

2.1.2. Champ proche optique 53

2.1.3. Mise en œuvre expérimentale 59

2.1.4. Sondes actives 61

2.2. Le SNOM au laboratoire **63**

2.2.1. Fabrication des pointes optiques 63

2.2.2. Contrôle de l'asservissement 70

2.2.3. Description et fonctionnement du SNOM 74

2.3. Dispositif expérimental complet : description sommaire **78**

2.3.1. Montage d'excitation 78

2.3.2. Optique de collection 80

2.3.3. Dispositifs de mesure 85

Bibliographie du chapitre 2 **88**

Ce chapitre présente la microscopie optique en champ proche de manière générale puis, plus spécifiquement, le dispositif expérimental utilisé au cours de ma thèse. Il se divise en trois parties. Dans un premier temps, je présenterai les idées et développements historiques qui ont permis l'invention de la microscopie optique en champ proche. Puis, dans un second paragraphe, je détaillerai les éléments-clés pour la mise en place de cette technique et quelles ont été les solutions techniques retenues au laboratoire, sur notre dispositif expérimental. Enfin, la troisième partie sera consacrée à la description complète de l'expérience et à la manière dont le microscope en champ proche s'intègre dans le dispositif optique.

2.1. Présentation

La microscopie optique répond à la curiosité insatiable de l'homme de réussir à voir ce qui est trop petit pour être vu à l'œil nu. A force d'améliorations, les microscopes actuels atteignent maintenant la résolution optique ultime, à peu près une demi-longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette limite est intrinsèque au processus d'imagerie, due à la nature même de la lumière. Pour aller voir encore plus petit, il faut donc inventer de nouvelles techniques ! C'est cette idée qui a guidé l'invention de la microscopie optique en champ proche.

2.1.1. Limite de diffraction

HISTORIQUEMENT

En optique géométrique, l'image d'une source ponctuelle est elle aussi ponctuelle. Dans un système optique réel, tenant compte de la nature ondulatoire de la lumière, l'image d'une source ponctuelle est une tâche d'Airy (Figure 2.1 (b)). L'un des premiers à avoir étudié la formation des images en microscopie est Abbe (en 1872). Il en déduisit que la diffraction de la lumière par l'échantillon et par la lentille de l'objectif limite la résolution, c'est-à-dire la capacité d'un microscope à rendre discernable la structure fine d'un échantillon.

Cette limite fut reformulée ensuite par Rayleigh (en 1896) sur la base d'un critère mesurant le pouvoir séparateur d'un système soit, l'aptitude à distinguer deux objets très proches (*1*). Selon ce critère[4], la limite de résolution Δx de deux sources ponctuelles est atteinte lorsque le centre de la première tache d'Airy, image de la première source, se situe dans le premier minimum de la seconde (Figure 2.1 (c)).

[4] Il existe en réalité plusieurs critères définissant la résolution d'un système d'imagerie, le critère de Rayleigh étant le plus connu. Le critère de Sparrow (1916) définit la limite de résolution comme la distance à partir de laquelle la somme des deux fonctions d'Airy ne présente plus de creux entre leurs maxima. Cette distance est environ la moitié de $d_{Rayleigh}$. Un troisième critère couramment utilisé, se base sur la largeur à mi-hauteur des deux fonctions d'Airy.

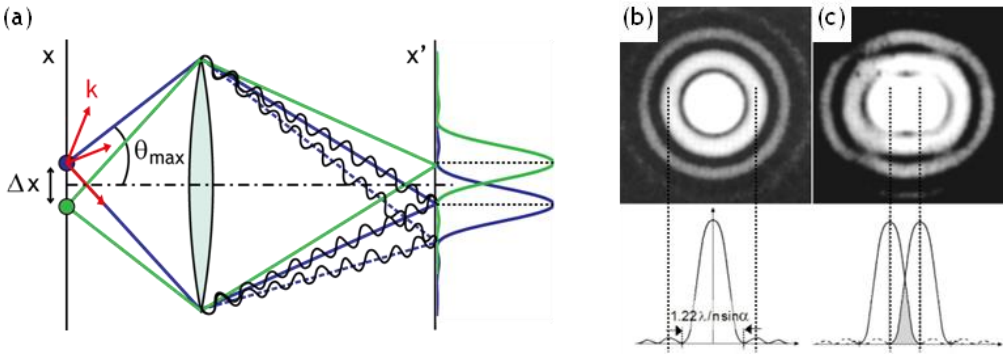


Figure 2.1 : (a) Schématisation du processus d'imagerie. Deux objets ponctuels sont situés dans le plan objet (x) de la lentille. L'image de chaque objet dans le plan (x') est une tâche d'Airy de taille finie (ou fonction d'étalement du point) qui résulte de l'interférence entre les ondes diffractées ayant parcouru des trajets distincts du point-source jusqu'au plan-image. La résolution Δx du microscope correspond à la distance minimale nécessaire pour séparer les images des deux sources ponctuelles identiques. On a représenté le cas de deux objets séparés par une distance donnée par le critère de Rayleigh (voir aussi (c)). θ_{max} représente l'angle maximum de collection du microscope. Il définit la plage de vecteurs $\vec{k}$ (rayons lumineux) collectés ou non par le système. (b) Disque d'Airy obtenue pour une source unique. Le premier maximum concentre plus de 80% de l'énergie. La distance entre ce maximum et le premier minimum est donnée par (2.1). (c) Limite de résolution de Rayleigh pour deux sources ponctuelles.

La taille du disque d'Airy donne alors la distance minimale séparant deux points-sources correctement discernables, soit :

$$\Delta x = \mathrm{d}_{\mathrm{Rayleigh}} = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin(\theta_{max})} \qquad (2.1)$$

où Δx est le pouvoir de résolution du microscope, λ, la longueur d'onde de la lumière utilisée, n, l'indice du milieu dans lequel se propage la lumière et θ_{max}, l'angle maximum de collection du microscope. $n \cdot \sin(\theta_{max})$ est appelée l'ouverture numérique (NA, *numerical aperture*).

Actuellement, les meilleurs objectifs travaillant dans l'air ont une ouverture numérique quasiment égale à 1 (0.95 par exemple). Ceci signifie qu'une molécule, objet lumineux quasi-ponctuel, sera vue comme un spot d'environ 400 nm pour $\lambda = 650$ nm. On comprend vite le problème de l'expérimentateur qui souhaite étudier des molécules uniques !

PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG

Au-delà du phénomène de diffraction lié aux optiques du microscope, la limite de résolution en optique est en fait due à la nature même de la lumière. En effet, le photon, comme toute particule quantique, vérifie le principe d'incertitude de Heisenberg.

Dans une direction donnée (ici $\hat{x}$), il est impossible de connaitre simultanément et avec une précision absolue la position et la quantité de mouvement d'une particule, soit :

$$\Delta x \cdot \Delta \hbar k_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.2}$$

L'expression (2.2) peut être réécrite sous la forme :

$$\Delta x \geq \frac{1}{2\Delta \mathrm{k_x}} \tag{2.3}$$

Si l'on ne considère que des ondes propagatives comme le fit Abbe, la plage des vecteurs k_x considérés est : $\Delta k_x = k_{x,max} = k_0 \cdot n \sin(\theta_{max}) = 2\pi/\lambda \cdot \mathrm{NA}$, d'où :

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi \cdot \mathrm{NA}} \tag{2.4}$$

À un facteur numérique près, on retrouve le critère de Rayleigh et les dépendances en λ et en NA.

Supposons maintenant que l'on souhaite tout de même diminuer Δx, alors il est nécessaire d'augmenter $k_{x,max}$. En introduisant une nouvelle direction $\hat{z}$, le vecteur d'onde du photon dans le vide peut être réécrit comme $k_0 = \sqrt{(k_x^2 + k_z^2)}$. Alors, il est possible d'augmenter arbitrairement le spectre des fréquences spatiales $k_{x,max}$ en compensant en k_z. Mais, pour cela, il faut *nécessairement* une composante k_z imaginaire pure. Ces ondes sont appelées ondes évanescentes. Leur existence est nécessaire pour assurer une valeur arbitrairement petite de Δx.

2.1.2. Champ proche optique

DÉVELOPPEMENT EN ONDES PLANES

Pour appréhender la notion d'onde évanescente et de champ proche optique, il est possible d'utiliser la décomposition du champ électromagnétique en ondes planes (2). Considérons la propagation dans un milieu homogène, selon une direction $\hat{z}$ fixée, d'un faisceau lumineux monochromatique dont l'amplitude complexe à l'origine de la propagation $E(\vec{x}, 0)$ est connue.

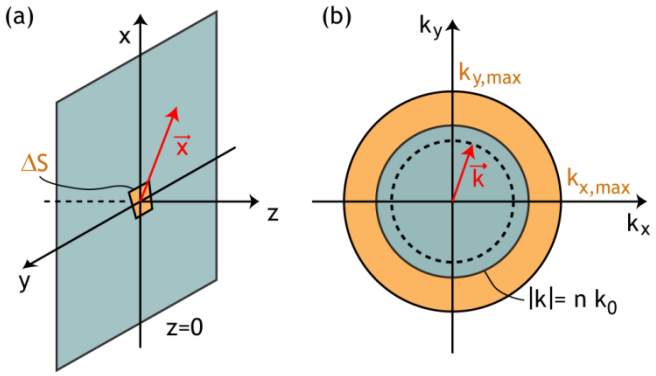


Figure 2.2 : (a) Détail des coordonnées cartésiennes utilisées. On a représenté une distribution possible du champ dans le plan z=0 : une ouverture ΔS dans un écran opaque. (b) Détail des coordonnées réciproques (fréquences spatiales). Le disque bleu correspond aux ondes propagatives. Le cercle en pointillé illustre le filtrage dû à l'ouverture numérique de l'objectif. Le disque orange représente le spectre des vecteurs d'onde créé par l'ouverture ΔS représentée en (a).

En tout plan z>0, le champ se décompose en ses composantes de Fourier :

$$E(\vec{x},z) = \iint_{\infty} g(\vec{k},z)e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}d\vec{k} \tag{2.5}$$

où $\vec{x} = x\hat{x} + y\hat{y}$ et $\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}$ sont les coordonnées cartésiennes et les fréquences spatiales correspondantes (Figure 2.2).

$g(\vec{k},z)$est la composante de Fourier du champ E pour la fréquence $\vec{k}$. C'est une onde plane vérifiant l'équation de Helmholtz. Son évolution pour tout z>0 s'exprime en fonction de sa valeur à z=0 comme :

$$g(\vec{k},z) = g(\vec{k},0)e^{ik_z\cdot z} \tag{2.6}$$

où k_z est défini en fonction de k_0 le vecteur d'onde dans le vide et de $\vec{k}$ comme :

$$k_z^2 = k_0^2 - |k|^2 \tag{2.7}$$

Finalement, en utilisant (2.6) dans l'expression (2.5), on trouve le champ dans un plan z fixé :

$$E(\vec{x},z) = \iint_{\infty} g(\vec{k},0)e^{ik_z\cdot z}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}d\vec{k} \tag{2.8}$$

On appelle cette représentation, le *spectre angulaire du champ*. Le champ électromagnétique peut s'exprimer en tout point de l'espace comme une superposition d'ondes planes d'amplitude $g(\vec{k}, 0)$ et de vecteur d'onde $\vec{K} = (\vec{k}, k_z)$ vérifiant (2.7). Notons que cette expression est valable pour toutes les situations, pour un champ scalaire ou vectoriel et en particulier pour le champ émis par un dipôle qui serait situé dans le plan z = 0.

La définition (2.7) fait apparaitre deux types de composantes pour le spectre du champ :

- Si $|k|^2 \leq k_0^2$ alors $k_z^2 \geq 0$ et k_z est réel : les composantes de fréquence spatiale $\vec{k}$ petite sont oscillantes ($\propto e^{ik_z z}$). Ce sont des ondes planes qui peuvent se propager loin de l'interface.
- Si $|k|^2 > k_0^2$ alors $k_z^2 < 0$ et k_z est imaginaire pur : les composantes de fréquence spatiale $\vec{k}$ importante décroissent exponentiellement à mesure que l'on s'éloigne de la source ($\propto e^{-|k_z|z}$). Ce sont les ondes évanescentes, qui restent confinées au niveau de l'interface.

Chaque fréquence spatiale du champ contient une information sur la structure qui l'a engendré. Par exemple, supposons que la distribution du champ $E(\vec{x}, 0)$ est due à une ouverture ΔS dans un écran opaque placé à z = 0, c'est-à-dire le champ en z = 0 est confiné sur l'aire $\Delta S = \Delta x \cdot \Delta y$ (Figure 2.2 (a)). Alors, les fréquences spatiales maximum $k_{x,max}$ et $k_{y,max}$ pour lesquelles le spectre angulaire reste significativement différent de zéro vérifient :

$$k_{x,max} \cdot \Delta x \cong 2\pi \text{ et } k_{y,max} \cdot \Delta y \cong 2\pi \qquad (2.9)$$

Ces relations, qui rappellent le principe d'incertitude, sont une simple conséquence mathématique du lien par transformée de Fourier existant entre $E(\vec{x}, 0)$ et $g(\vec{k}, 0)$. Ainsi, un objet grand devant la longueur d'onde λ de la lumière incidente aura un spectre angulaire composé essentiellement d'ondes planes oscillantes ($k_{x,max}, k_{y,max} < 2\pi/\lambda$). Au contraire, un objet petit devant λ ($\Delta x, \Delta y \ll \lambda$) aura un spectre beaucoup plus étendu : $k_{x,max}, k_{y,max} \gg 2\pi/\lambda$ (Figure 2.2 (b)). Donc, les détails fins d'une structure sont contenus dans les grandes fréquences spatiales. Les vecteurs d'onde propagatifs n'encodent que l'information relative aux détails de taille supérieure à la longueur d'onde λ.

INFLUENCE DE LA PROPAGATION, FILTRAGE SPATIAL

La structure du champ à une distance z de la source dépend de la manière dont chacune de ses composantes spectrales se propage. En particulier, en s'éloignant de la source, la contribution des ondes évanescentes au signal va diminuer jusqu'à devenir négligeable.

Pour une distance z suffisamment grande, de l'ordre de quelques longueurs d'onde, l'expression (2.8) peut être réécrite :

$$E(\vec{x}, z) = \iint_{|k| \leq k_0} g(\vec{k}, 0) e^{ik_z \cdot z} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d\vec{k} \tag{2.10}$$

L'aire d'intégration dans le plan (k_x, k_y) a été réduite à un disque de rayon k_0 (Figure 2.2). On peut voir cette opération comme un filtrage des grandes fréquences spatiales du champ. Ainsi, la simple propagation entraine une perte d'information sur la structure du champ à proximité de la source. La fréquence de coupure k détermine une dimension minimum δx pour les détails observables en champ lointain :

$$\delta x \cong \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{k_0} = \frac{\lambda}{2} \tag{2.11}$$

Le formalisme précédent, à la base assez simple, peut être utilisé pour étudier des phénomènes beaucoup plus complexes comme la focalisation d'un faisceau laser ou la formation des images dans un système optique (*2*).

Pour un microscope, il est nécessaire de corriger la formule précédente (2.11) car il n'est pas possible en réalité de collecter tout le spectre des vecteurs $\vec{k}$ propagatifs. Seuls les vecteurs d'onde situés dans le cône d'angle au sommet θ_{max} pourront être collectés par un objectif circulaire (Figure 2.1 (a)), d'où un filtrage supplémentaire sur k qui réduit encore la résolution :

$$\delta x \cong \frac{\lambda}{2n \cdot \sin(\theta_{max})} \tag{2.12}$$

À un facteur numérique près, on retrouve toujours le même critère et les dépendances en λ et en NA. En diminuant λ (UV, rayons X), il est possible de réduire la valeur limite de Δx mais on ne sondera plus les mêmes propriétés du système et l'échantillon pourra être abîmé voire détruit par des rayonnements trop énergétiques. Donc, pour rester en optique (λ ≥ 200 nm), on jouera sur l'ouverture numérique du système, en maximisant la plage de collection des vecteurs d'onde par des systèmes de collection à plusieurs objectifs ou en utilisant un milieu de collection d'indice élevé.

En microscopie de fluorescence, on peut aussi de tirer parti des propriétés de l'émetteur fluorescent étudié pour obtenir une résolution améliorée. Par exemple, la technique PALM (*photoactivated localization microscopy*) introduite par Betzig *et al.* en 2006 (*3*) utilise le phénomène stochastique de blanchiment pour distinguer et localiser très précisément (résolution de 1 à 25 nm) des molécules fluorescentes en densité importante. Le STED (*stimulated emission depletion*) mis au point par Hell *et al.* en 1994 et les techniques connexes développées par la suite (*4*) tirent quant à elles partie de la compétition entre l'émission stimulée et spontanée d'une transition optique saturable et réversible. Cette méthode permet d'obtenir une résolution bien au-delà de la limite de diffraction mais nécessite une

connaissance précise des niveaux d'énergie de l'émetteur considéré (Figure 2.3). Ces méthodes de PALM ou STED et leurs variantes permettent de résoudre des émetteurs ponctuels identiques séparés par des distances bien inférieures à la longueur d'onde. Cependant, elles ne fonctionnent qu'en microscopie de fluorescence. Pour observer les détails sub-longueur d'onde d'une structure métallique par exemple, il est nécessaire de collecter les ondes évanescentes.

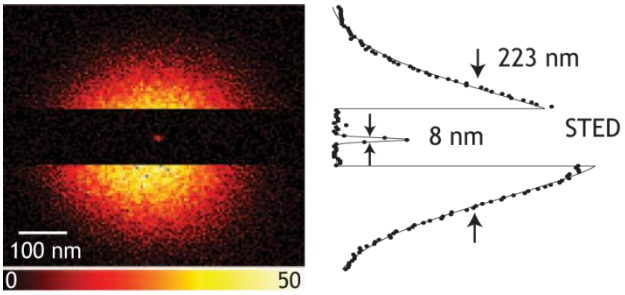


Figure 2.3 : Exemple de l'apport du STED pour la visualisation d'un centre NV unique. Le faisceau de STED appliqué sur les lignes de balayage du centre de l'image permet de réduire la taille de la tâche de 223 à 8 nm. Mentionnons tout de même que la puissance du faisceau STED nécessaire pour obtenir cette résolution est de 3.7 $GW.cm^{-2}$ contre une douzaine de $kW.cm^{-2}$ en confocal (1 mW sur une tâche confocal de 500 nm). Tiré de (*5*).

DÉTECTER LE CHAMP PROCHE OPTIQUE

Le paragraphe précédent nous a permis de distinguer deux domaines autour de l'objet diffractant : le *champ lointain*, où seules les ondes planes avec un vecteur d'onde k_z réel interviennent, où la résolution optique est limitée ; et le *champ proche*, où les ondes évanescentes jouent aussi un rôle, où la résolution est a priori illimitée[5].

Ceci est plus facile à dire qu'à faire puisque les ondes évanescentes sont, par définition, confinées au niveau de l'objet qui les a créées. Pour les collecter, il est nécessaire d'introduire dans le champ proche de la surface à observer un objet-sonde dont le but est de convertir l'énergie localisée en surface en radiation détectable à grande distance. En observant ainsi chaque point de la surface, on obtient une cartographie du champ électromagnétique au niveau de la surface. Le spectre des fréquences spatiales détectables dépend de la taille de l'objet-sonde (les fréquences spatiales non générées par la sonde ne seront pas affectées par sa présence) et de la proximité à la surface (plus les fréquences spatiales sont élevées, plus la décroissance exponentielle est rapide). Ainsi, la résolution ne dépend plus de la longueur d'onde mais de paramètres externes qui relèvent uniquement de la capacité technique.

[5] En réalité, elle est limitée par le spectre des fréquences évanescentes que l'expérimentateur est capable de collecter.

Il convient tout de même de noter qu'à cause de l'interaction forte existant entre la sonde et l'échantillon, l'interprétation des images obtenues n'est pas aussi directe qu'en microscopie conventionnelle. Bien souvent, le champ proche de l'échantillon est perturbé par la présence de la sonde et réciproquement. Les images obtenues correspondent à la réponse d'un système couplé.

La première mention de cette idée date de 1928, par E. H. Synge (Figure 2.4 (a)). Elle réapparait ensuite plusieurs fois sous forme de propositions théoriques par différents auteurs mais il faut attendre les années 1980 pour voir la première mise en œuvre expérimentale par D. Pohl *et al.* (*6*). Ce dispositif fut baptisé « stéthoscope optique » par les auteurs en analogie avec le stéthoscope médical, forme de sonde de champ proche acoustique. Avec le développement de cette technique, des nombreux noms ont été proposés pour la désigner. Le plus générique, couramment admis aujourd'hui est l'acronyme anglais SNOM (ou NSOM) pour *scanning near-field* (*near-field scanning*) *optical microscopy*, soit en français : microscopie optique en champ proche à balayage.

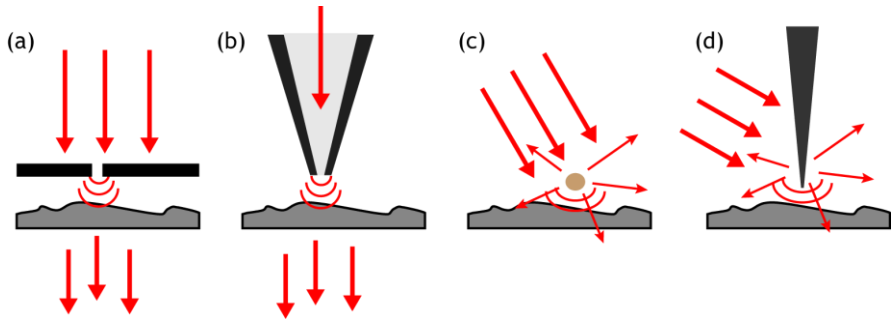


Figure 2.4 : Présentation schématique des idées de Synge (*7*) (a,c) et des développements expérimentaux correspondants (b,d).
(a) La sonde est un trou de très petite taille percé dans un écran opaque placé dans le champ proche de l'échantillon. (b) Principe du SNOM à ouverture. La géométrie en pointe a été préférée pour des questions d'encombrement puisque l'ouverture doit être amenée très proche de l'échantillon. (c) La sonde est une particule nanométrique qui diffuse les ondes évanescentes vers le champ lointain. (d) Principe du SNOM sans ouverture ou à pointe diffusante.

2.1.3. Mise en œuvre expérimentale

L'énoncé théorique précédent fait apparaitre un certain nombre de difficultés techniques à surmonter pour une réalisation expérimentale. Pour résumer, le principe du SNOM repose sur la capacité de l'expérimentateur à : (A) fabriquer une source d'ondes évanescentes de faible encombrement (en pratique, ce sera une pointe), (B) l'amener et la maintenir de manière contrôlée à une distance sub-longueur d'onde z de l'échantillon à observer, (C) contrôler son déplacement dans le plan (x,y) au dessus de l'échantillon afin de reconstruire point par point l'image de l'échantillon. Il faudra ensuite intégrer ce dispositif à un ensemble plus grand où l'on gèrera l'injection de la lumière dans la pointe et la collection de la lumière détectée grâce au SNOM.

Les trois aspects cités ci-dessus définissent en fait tout une gamme de microscopes, appelés microscopes à sonde locale. Le premier de la gamme a été le microscope à effet tunnel (STM, *scanning tunneling microscope*), inventé en 1981 par G. Binning *et al.* (*8*). Grâce à des actionneurs piézoélectriques, une pointe métallique effilée peut être positionnée et déplacée au dessus de la surface avec une précision extrême. Le contrôle de la hauteur pointe/surface est effectué par la mesure du courant tunnel dont la valeur est très sensible à la distance. Il permet de sonder la densité locale d'états électroniques. Les réponses techniques apportées par l'invention du STM ont bénéficié au développement du SNOM et des autres microscopies à sonde locale (comme le microscope à force atomique ou AFM, *atomic force microscope*) quelques années plus tard. En 1984, Pohl et son équipe présentent pour la première fois des mesures optiques avec une résolution estimée à $\lambda/20$ (*6*). Dans cette expérience fondatrice, la source de lumière utilisée est une nano-ouverture à l'extrémité d'une pointe en quartz couverte d'un manteau métallique opaque. Cette configuration rappelle la première proposition de Synge d'utiliser un trou de taille sub-longueur d'onde dans un film métallique étendu comme sonde du champ proche de l'échantillon (Figure 2.4 (a,b)).

Depuis l'expérience pionnière, un grand nombre de géométries a été développé (*9*). Il est possible de distinguer différentes familles en fonction de la pointe utilisée :

- Le SNOM *sans ouverture* ou à pointe diffusante[6] : La pointe est métallique et très effilée. Elle est utilisée pour diffuser les ondes évanescentes présentes à la surface de l'échantillon. Si ces ondes ont été créées par une source d'illumination externe (Figure 2.4 (d)), il est nécessaire d'extraire le signal utile autrement noyé dans l'excitation en démodulant le signal collecté à une fréquence harmonique de la fréquence d'oscillation de la pointe (*10*). La pointe peut aussi servir à convertir en ondes propagatives des ondes de surface créées par un autre phénomène (plasmons de surface, rayonnement thermique (*11*)) ou à exalter le signal Raman créé par des molécules dispersées sur une surface (*12*). Au lieu d'une pointe effilée, il est aussi possible d'utiliser comme sonde diffusante une nanoparticule en or

[6] Désigné sous les termes a-SNOM (*apertureless*) ou s-SNOM (*tip-scattering*)

par exemple (*13*), ce qui rappelle la seconde configuration proposée par Synge (Figure 2.4 (c)).

- Le SNOM *à ouverture* (Figure 2.4 (a,b)) : Comme par exemple dans le dispositif de Pohl *et al.*, la pointe est diélectrique et recouverte d'une couche opaque. La lumière est guidée dans la pointe et interagit avec la surface au niveau de l'ouverture située en bout de pointe (*14*). Cela permet une excitation (et/ou une collection) très localisée. Il existe différents modes d'illumination détaillés sur la Figure 2.5.
- Le PSTM ou *photon scanning tunneling microscopy*[7] : Comme en SNOM à ouverture, la pointe est diélectrique mais n'est pas recouverte d'un manteau métallique opaque (*15*). Cette technique est plutôt utilisée en collection (Figure 2.5 (b) et (d)). Placée dans le champ proche d'un échantillon, elle vient frustrer les ondes évanescentes qui se propagent alors dans la fibre jusqu'au détecteur.
- Le SNOM à pointe active, présenté plus en détail au paragraphe suivant. C'est cette dernière technique que j'ai utilisée au cours de ma thèse.

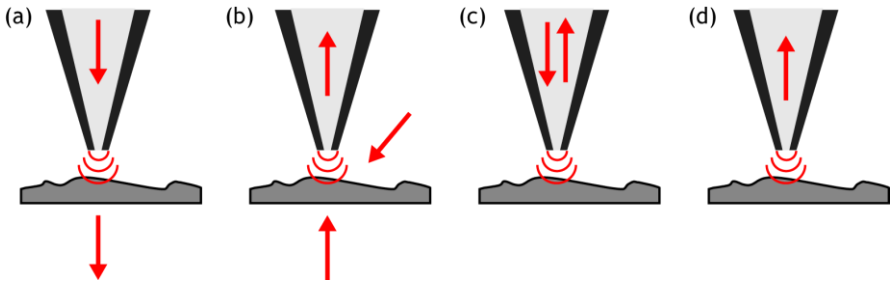


Figure 2.5 : Les différentes configurations d'illumination et de collection en SNOM. (a) SNOM en transmission : la lumière est amenée par une pointe à ouverture et collectée en champ lointain par un objectif. (b) Configuration réciproque de la précédente : l'excitation est réalisée en champ lointain et la réponse de l'échantillon est collectée par une pointe diélectrique (PSTM) ou à ouverture. On peut envisager deux types d'illumination : en transmission ou en réflexion. (c) Excitation et collection par la pointe. (d) PSTM : Les ondes évanescentes collectées par la pointe peuvent aussi être des plasmons de surface créés d'une manière indirecte, par réflexion totale interne à travers un prisme (*15*) ou un réseau de trous sub-longueur d'onde (*16*).

[7] Aussi appelé STOM *scanning tunneling optical microscopy*

2.1.4. Sondes actives

Un des avantages du SNOM à ouverture est qu'il permet une excitation très localisée grâce à un spectre d'ondes évanescentes. À force d'optimisation, il est possible d'obtenir des pointes à ouverture de bonne qualité dont on contrôle l'ouverture (voir 2.2.1). Cependant, la taille de l'ouverture restera toujours limitée par l'épaisseur de peau δ du métal utilisé pour réaliser la couche opaque (δ ≅ 20 nm). Or, la résolution optique atteignable en SNOM est conditionnée par la taille de la source (et par la distance pointe/surface). Ainsi, pour une pointe à ouverture, la résolution atteindra dans le meilleur des cas environ 50 nm. C'est cette limitation qui a motivé, dans un premier temps, la recherche sur les sondes actives. Dans une sonde active, la source est un nano-objet fluorescent attaché à l'apex d'une pointe diélectrique (Figure 2.6). Cette idée a été émise dans le courant des années 1990 mais la première expérience d'imagerie avec une sonde active date en fait de 2000 par le groupe de V. Sandoghdar (*17*). En utilisant la luminescence d'une molécule unique à basse température, ils ont pu imager des structures métalliques arrangées sur un substrat de verre. Aujourd'hui, la motivation de départ, la recherche d'une très haute résolution spatiale en optique, est passée au second plan. Les sondes actives permettent en effet bien d'autres études importantes. Intégrée dans un dispositif de SNOM, une telle pointe permettra à la fois de positionner le nano-objet avec une précision nanométrique et de l'exciter grâce à la lumière laser injectée dans la fibre optique. En utilisant uniquement la lumière émise par l'objet, ces pointes ouvrent la voie à des études originales en nano-optique basées sur le positionnement précis du nano-objet dans un environnement contrôlé.

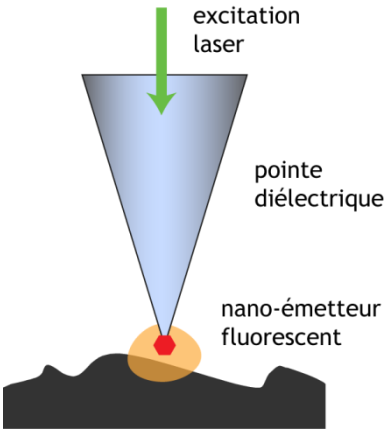


Figure 2.6 : Principe de la sonde active : un nano-objet fluorescent est attaché à l'apex d'une pointe optique. Pour cette pointe, la source de lumière n'est plus la lumière laser injectée dans la pointe, mais la fluorescence émise par le nano-objet. De la même manière qu'une nano-ouverture, le spectre angulaire de cette source contient des ondes évanescentes.

Divers nano-objets peuvent être utilisés pour réaliser des sondes actives. On peut citer par exemple, des molécules uniques (*17*), des cristaux de diamant fluorescent d'une centaine de nanomètres (*18*), des boîtes quantiques semi-conductrices (*19*) (*20*) (*21*), les particules dopées avec des ions terre-rare (*22*), etc. Pour une mise en œuvre en sonde active, ces objets luminescents doivent respecter au moins les trois critères identifiés ci-dessous :

- La taille nanométrique de l'émetteur : molécules uniques, atomes, boîtes quantiques, centres colorés répondent parfaitement à cette condition. Cependant, ils sont pour la plupart contenus dans des cristaux ou des particules dont la taille peut être beaucoup plus importante. Il pourra alors être nécessaire d'en réduire le volume pour amener l'émetteur lumineux au plus près de la surface.
- Un taux de fluorescence intense dans le visible dans le but de travailler avec un émetteur unique. De plus, il est nécessaire que la longueur d'onde d'excitation soit suffisamment différente de l'émission, afin de découpler facilement la source de fluorescence de l'excitation.
- Enfin, un critère très important, il est nécessaire que l'émetteur soit photostable sous forte excitation lumineuse et à température ambiante. Par photostable, on entend que l'émission de lumière doit être stable dans le temps. Si la source clignote (émission de lumière intermittente) voire blanchit (perte définitive de l'émission de lumière), il ne sera pas possible de réaliser des images SNOM de bonne qualité avec ce type de pointe. Si la source présente ces qualités uniquement à basse température, il sera nécessaire de disposer le SNOM à l'intérieur d'un cryostat, ce qui compliquera une manipulation déjà complexe.

Dans notre équipe, après un travail sur des sondes à base de nanoparticules semi-conductrices de CdSe/ZnSe (*20*) (*21*) (*23*) (*24*) qui présentaient des problèmes de photostabilité empêchant l'acquisition d'images SNOM complètes, deux types d'objets luminescents ont été identifiés et mis en œuvre en sonde active durant la thèse d'Aurélien Cuche (*25*) :

- Les centres colorés NV (*Nitrogen-Vacancy*, azote-lacune) contenus dans des nanocristaux de diamant (*26*) (*27*) qui permettent de fabriquer des sondes à photons uniques (*28*) utilisables en optique et plasmonique quantiques. Cet émetteur et la méthode de fabrication des sondes actives sont présentés au Chapitre 3. Les résultats obtenus lors de leur application en plasmonique quantique font l'objet du Chapitre 4.
- Les particules de YAG (*Yttrium Aluminium Garnett* : $Y_3Al_5O_{12}$) dopées au cérium (*29*) : Les ions cérium contenus dans la matrice de YAG émettent une fluorescence intense qui peut être utilisée dans une sonde active. Le travail sur ces pointes est présenté au Chapitre 5.

Après cette présentation de la microscopie optique en champ proche d'un point de vue théorique et historique, la suite de ce chapitre présente les aspects plus techniques de sa mise en œuvre (pointe, asservissement) ainsi que le dispositif expérimental utilisé tout au long de ma thèse.

2.2. Le SNOM au laboratoire

2.2.1. Fabrication des pointes optiques

La pointe est l'élément fondamental pour obtenir des images de qualité en SNOM. Il est donc nécessaire de maîtriser parfaitement sa fabrication. Dans notre équipe, ce savoir-faire existe depuis une quinzaine d'années. Il permet d'obtenir de manière rapide et assez reproductible des pointes bien adaptées à notre utilisation.

LA FIBRE OPTIQUE

Dans notre équipe, nous utilisons des pointes diélectriques fabriquées à partir d'une fibre optique dont l'une des extrémités a été effilée.

Une fibre optique est un guide d'onde à géométrie cylindrique, constitué de trois zones concentriques : le cœur, la gaine optique (ou *cladding* en anglais) et une gaine extérieure en plastique. L'indice de réfraction du cœur est légèrement supérieur à celui de la gaine optique. Cela permet de confiner et guider la lumière dans le cœur de la fibre grâce à la réflexion totale interne existant au niveau de l'interface entre les deux matériaux. L'ensemble cœur-gaine optique est recouvert d'une gaine plastique, appelée gaine mécanique qui assure la flexibilité et la protection de la fibre.

Dans les fibres traditionnelles en silice, les modifications d'indice sont obtenues par ajout de dopants dans la silice. Or, la présence d'espèces dopantes dans les pointes optiques s'avère problématique pour la réalisation de sondes actives. En effet, les dopants peuvent être excités par la lumière laser injectée dans la fibre. Ils émettent alors un rayonnement de fluorescence (*23*). Si ce rayonnement est complètement masqué lorsqu'on travaille à la longueur d'onde du laser, il peut devenir la source de lumière prépondérante à partir du moment où l'on travaille en fluorescence. On obtient alors une source de lumière étendue incompatible avec l'idée de sonde active. Pour minimiser la contribution de la fluorescence, on utilise donc une fibre optique monomode à saut d'indice dont le cœur est en silice pure[8]. Cela réduit énormément la fluorescente intrinsèque de la pointe. Cependant, un autre phénomène peut induire une luminescence parasite : la diffusion Raman de la silice.

La Figure 2.7 montre un exemple du spectre de la lumière transmise par une fibre seule entre 532 et 600 nm pour deux longueurs d'onde d'excitation (λ = 532 nm et λ = 515 nm). Les spectres présentent des pics, décalés suivant la longueur d'onde utilisée (a) ce qui penche en faveur d'un processus Raman. On peut aussi utiliser une représentation beaucoup plus courante en diffusion Raman où l'échelle en abscisse est une échelle en nombre d'ondes (énergie) dont le zéro est déplacé pour correspondre à l'énergie des photons incidents (b). Alors, les pics apparaissent

[8] Référence S405-HP de Thorlabs, pour travailler entre 400 et 600 nm.

alignés pour les deux spectres. Le premier pic à environ 500 cm^{-1} est caractéristique de la silice. Puis on retrouve aussi les pics secondaires (*30*). Il est intéressant de noter aussi que pour la même puissance injectée, le signal obtenu pour $\lambda = 532$ nm est beaucoup plus important. Il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène lors du choix de la longueur d'onde de travail. Pour un émetteur comme le centre NV dont le spectre commence vers 575 nm, un filtre passe-haut (en longueur d'onde) de coupure $\lambda \cong 575$ nm éliminera la quasi-totalité du signal créé par le faisceau laser à 515 nm alors qu'il restera encore beaucoup de signal parasite en travaillant à 532 nm. Bien que l'excitation soit un peu plus efficace à 532 nm qu'à 515 nm, la gêne créée par le signal Raman parasite empêche en réalité tout travail à 532 nm.

Notons enfin que l'intensité de ce signal peut varier énormément d'une pointe à l'autre, en partie à cause de la qualité de la fibre qui n'est pas toujours égale mais surtout à cause de l'injection de la lumière dans la pointe, qui est une étape importante dans la préparation d'une manipulation.

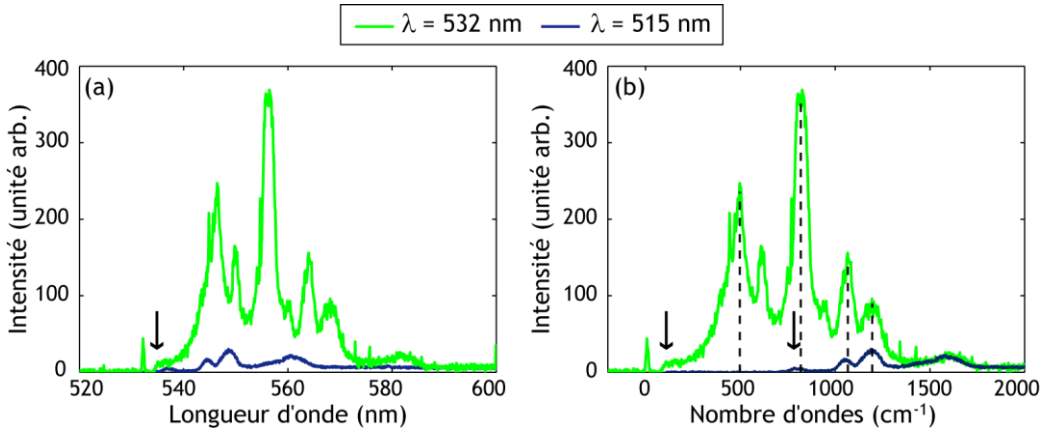


Figure 2.7 : Spectre de la lumière transmise par la fibre seule pour une longueur d'onde injectée égale à 532 nm (vert) et 515 nm (bleu).
(a) Spectre en fonction de la longueur d'onde. Pour cette mesure, on utilise un filtre passe-haut en longueur d'onde. La longueur d'onde de coupure est indiquée par la flèche verticale à 532 nm. (b) Spectre en fonction du nombre d'ondes. On trace en réalité l'écart à la valeur du nombre d'onde correspondant à chaque λ. La coupure du filtre, toujours indiquée par une flèche verticale, apparait donc décalée pour chaque courbe.

FABRICATION DE LA POINTE

Pour obtenir une pointe effilée à partir d'une fibre optique, il existe deux techniques principales, par étirage à chaud (ou *fusion-étirage*) ou par attaque chimique (*9*).

La technique de fusion-étirage a été développée au début des années 1990 par Betzig *et al.* (*31*). Dans ce dispositif, un laser CO_2 est focalisé sur une fibre optique en un point où la gaine plastique a été enlevée. Sous l'effet du laser, la fibre va fondre et grâce à des poids qui la maintiennent à tout instant sous tension, elle va peu à peu s'affiner jusqu'à atteindre un point de rupture (Figure 2.8). Les pointes obtenues présentent un méplat à leur extrémité dont la taille peut être contrôlée en jouant sur différents paramètres comme la puissance du laser ou la force de traction. Le principal inconvénient de cette technique est que le cœur est fondu avec le manteau optique. L'extrémité de la pointe est donc constituée d'un mélange non contrôlé entre cœur et *cladding* et contient des dopants provenant du *cladding*. De ce fait, la transmission de ce type de pointe est très faible, environ 0.001% de la lumière se retrouve en bout de pointe pour une pointe de 100 nm d'ouverture.

L'attaque chimique permet d'éviter ces problèmes. Elle utilise l'acide fluorhydrique (HF), connu pour graver la silice. La fibre optique, principalement constituée de silice, est immergée dans une solution concentrée de HF. Se forme alors un ménisque dont la hauteur est proportionnelle au diamètre de la pointe. Au cours de l'attaque, le diamètre de la pointe diminue, ce qui diminue aussi la taille du ménisque. On obtient par cette méthode des fibres coniques très effilées (Figure 2.9 (a) et (d)). Cependant, la forme des pointes est très sensible aux conditions expérimentales (changement de température, vibrations, etc.). L'état de surface des pointes est souvent rugueux et le profil asymétrique. Par exemple, si la pointe n'est pas parfaitement parallèle à la surface d'acide, la gravure ne se fera pas dans l'axe de la fibre et le cœur risque d'être décalé par rapport au bout de la pointe. Pour pallier ce problème, un procédé d'attaque chimique avec la gaine plastique (en anglais *tube etching*) a été proposé vers 1999 (*32*). Le ménisque remonte le long de la gaine plastique ce qui assure une gravure dans l'axe de la pointe (Figure 2.9 (b)). De plus, l'état de surface est amélioré car la gaine protège la gravure des perturbations extérieures.

Au laboratoire, c'est cette méthode de *tube etching* qui est utilisée. Le protocole détaillé peut être retrouvé dans la thèse d'Aurélien Cuche par exemple (*25*). Le support utilisé pour la fabrication des pointes permet de réaliser jusqu'à six pointes en même temps. Les pointes obtenues possèdent un rayon de courbure en bout de pointe d'une trentaine de nanomètres et le cœur est présent jusqu'au bout de la fibre sans altération. Ces pointes sont tout à fait adaptées pour la réalisation de sondes actives. Par contre, le confinement de la lumière n'est pas assuré jusqu'à l'apex. Lorsque le diamètre de la pointe devient inférieur à la taille du mode guidé, la lumière commence à fuir. Ainsi, pour produire une source de lumière de taille sub-longueur d'onde, il est nécessaire de couvrir la pointe d'un manteau opaque et de ne conserver qu'une toute petite ouverture au niveau de l'apex (Figure 2.10).

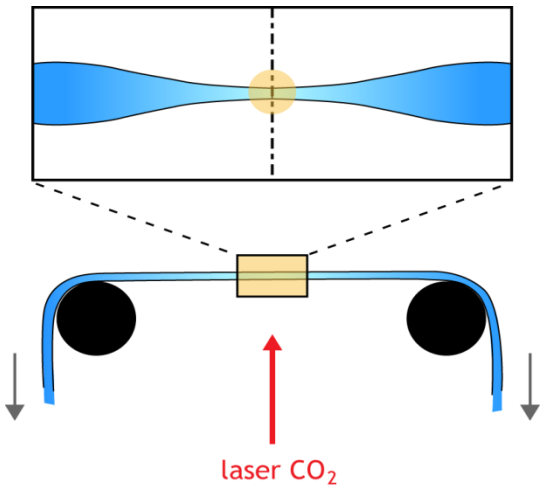


Figure 2.8 : Principe de fabrication des pointes par fusion-étirage. La partie haute de la figure est un zoom au niveau du point d'interaction entre le laser et la fibre. À cause de la chaleur amenée par le faisceau, la pointe fond et s'affine jusqu'à la rupture.

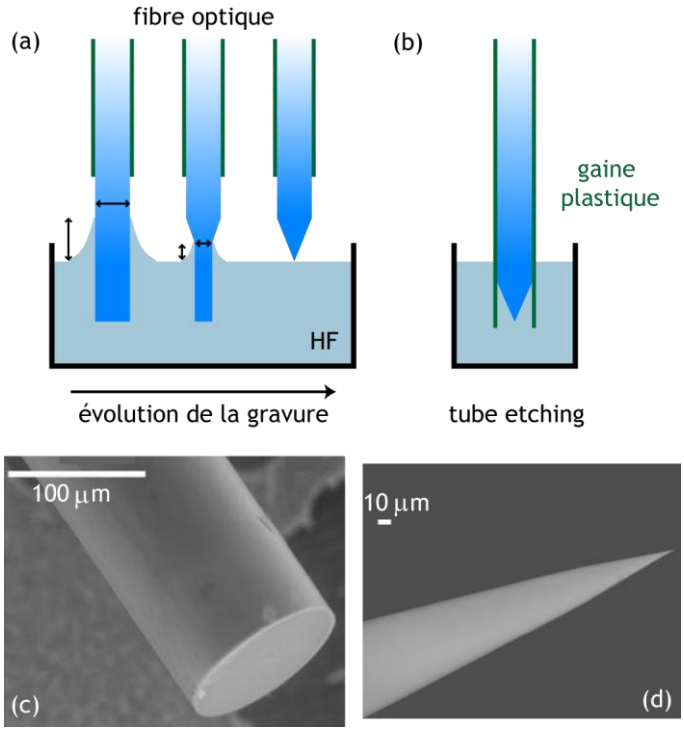


Figure 2.9 : Principe de fabrication des pointes par attaque chimique
(a) Technique de gravure à l'acide fluorhydrique (HF) simple. (b) Technique de *tube etching*. (c,d) Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) (c) fibre optique avant la gravure, (d) pointe obtenue après gravure simple.

Notons tout de même que certaines équipes développent des pointes à base de fibres à cristal photonique. Si la technique d'étirage est bien maitrisée, le cristal photonique est conservé jusqu'à l'extrémité de la pointe et assure le confinement de la lumière sans qu'il y ait besoin d'un manteau métallique (*33*).

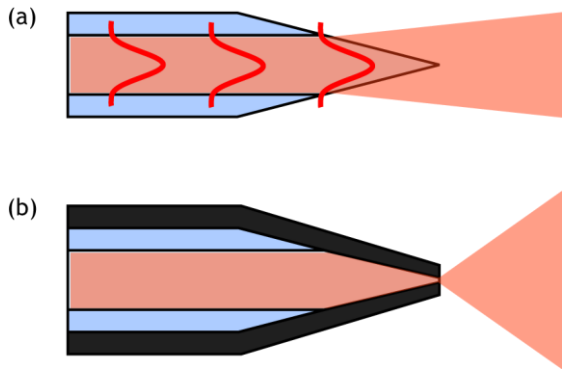


Figure 2.10 : (a) Pointe non métallisée : Lorsque la taille du mode guidé (cœur) devient de l'ordre du diamètre de la pointe, la lumière fuit. Le faisceau obtenu est un faisceau dont la taille est limitée par la diffraction. Pour obtenir une sonde de champ proche avec cette pointe, il est nécessaire d'ajouter un nano-émetteur au bout (sonde active) ou de la métalliser.
(b) Pointe métallisée : La couche de métal opaque confine la lumière dans la fibre jusqu'à l'ouverture nanométrique située à l'apex de la pointe. Le faisceau en sortie de pointe est très divergeant et contient une forte contribution d'ondes évanescentes.

MÉTALLISATION ET CARACTÉRISATION EN CHAMP LOINTAIN

Le manteau opaque utilisé pour guider la lumière jusqu'à l'apex de la pointe est généralement une couche métallique déposée par évaporation sous vide. L'épaisseur de métal déposée doit être bien supérieure à l'épaisseur de peau du métal utilisé. En général, on utilise de l'aluminium (coefficient d'absorption élevé dans le visible et faible coût) mais pour des applications plus spécifiques, on peut imaginer utiliser d'autres métaux comme l'or par exemple (*34*).

En pratique, le dépôt est réalisé sous un vide d'environ 10^{-6} mbar. Les matériaux à déposer sont évaporés en chauffant les creusets par effet Joule. Les vapeurs métalliques viennent se condenser sur les pointes et forment peu à peu le manteau métallique voulu. Pour obtenir une couverture uniforme tout autour de la pointe, le support des pointes est équipé d'un petit moteur qui le fait tourner à vitesse constante ($v = 60$ tr.min^{-1}) L'épaisseur déposée est contrôlée au moyen d'une balance à quartz.

Si la pointe est complètement métallisée lorsqu'on la sort de l'évaporateur, il faudra trouver un moyen pour créer l'ouverture par la suite. Cela pourra être fait

une fois la pointe montée dans le microscope en l'écrasant doucement sur la surface pour amincir le métal jusqu'à voir la lumière en transmission. Cette technique a été utilisée par exemple dans les premières expériences de SNOM (*6*). C'est une méthode hasardeuse car la pointe risque d'être cassée au cours de l'opération. De plus, la taille de l'ouverture ne peut pas être contrôlée et la méthode est peu reproductible. Une autre possibilité est de venir tailler l'extrémité de la pointe avec un faisceau d'ion focalisé (FIB, *focused ion beam*). Cela permet d'obtenir des ouvertures quasi-idéales de manière parfaitement contrôlée mais la procédure est lourde et coûteuse.

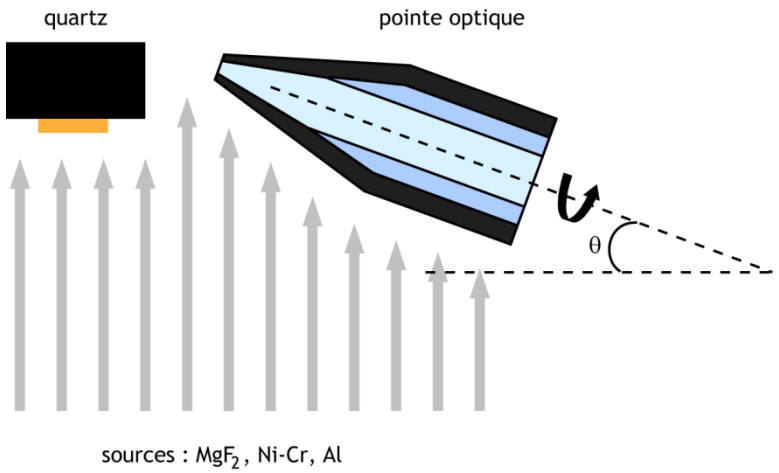


Figure 2.11 : Technique de métallisation par ombrage avec trois dépôts successifs : MgF_2 (couche servant à épaissir la pointe), Ni-Cr (couche d'accroche) puis Al (manteau métallique opaque)

Pour éviter d'avoir à « ouvrir » la pointe après coup, il faut éviter que le métal ne vienne se déposer au bout de la pointe. Pour cela, au lieu de disposer les pointes perpendiculairement au faisceau, elles sont inclinées d'un angle θ supplémentaire (Figure 2.11). Ainsi, l'extrémité des pointes n'est jamais exposée au flux de matière. Cependant, cette technique de métallisation par ombrage ne fonctionne que si les pointes présentent un méplat comme c'est le cas pour les pointes fabriquées par fusion-étirage. Au contraire, les pointes attaquées chimiquement ne sont pas adaptées à cause de leur forme parfaitement conique. Pour réaliser l'ouverture par ombrage, il est nécessaire de créer un méplat de manière artificielle avant la métallisation. Cette technique a été mise au point par Jean-François Motte et Nicolas Chevalier lors de la thèse de ce dernier (*23*). Un matériau diélectrique aux propriétés optiques voisines de la silice est déposé en bout de pointe pour épaissir la pointe sans en altérer la qualité optique. Le matériau choisi est le fluorure de magnésium, MgF_2, dont l'indice optique est très proche de celui de la silice ($n = 1.5$). De plus, sa température de fusion permet de le déposer par évaporation

de la même manière que le métal. Les dépôts peuvent donc se faire à la suite sans autre manipulation. On commence par une couche de MgF_2. Puis, entre le dépôt de MgF_2 et celui d'aluminium, on ajoute un à deux nanomètres d'un alliage Nickel-Chrome pour assurer une bonne adhérence de l'aluminium. Enfin, la pointe est rendue opaque grâce à un dépôt de métal d'une centaine de nanomètres. L'épaisseur de MgF_2 déposée permet de contrôler la taille de l'ouverture en bout de pointe (*35*). Le taux de réussite de cette méthode de fabrication est de 80%. De plus, la transmission constatée pour ce type de pointe est de l'ordre de 1% pour des pointes de 100 nm d'ouverture, soit bien meilleure que pour des pointes métallisées obtenues par fusion-étirage.

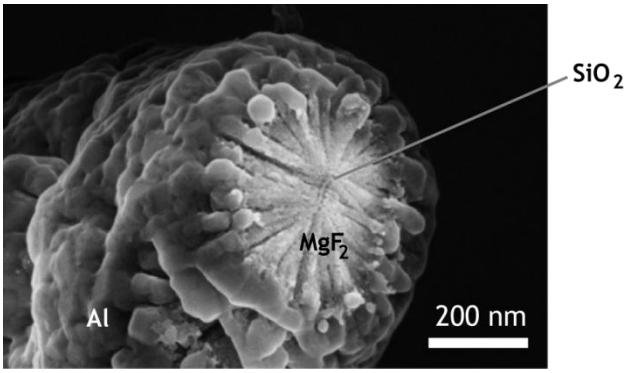


Figure 2.12 : Cliché MEB d'une pointe métallisée obtenue par la technique de métallisation par ombrage. Grossissement x 65k. Le détecteur utilisé (électrons secondaires) permet de distinguer nettement les différents matériaux qui composent l'ouverture. Le manteau en aluminium (gris foncé) a été déposé sous forme de grains. Le MgF_2 (presque blanc) présente lui une disposition très différente : il forme des bâtonnets disposés radialement autour du centre où l'on peut distinguer le cœur en silice de la pointe. On mesure pour cette pointe, une ouverture optique d'environ 400 nm.

Avant de les utiliser, ces pointes sont caractérisées en champ lointain à l'aide d'un goniomètre. Le but est de vérifier la qualité du manteau métallique (pas de fuites sur les côtés de la pointe) et de caractériser l'ouverture. En effet, la distribution angulaire d'intensité en champ lointain pour une radiation monochromatique diffractée par une nano-ouverture dépend du diamètre de celle-ci. Ainsi, il est possible de connaitre la taille de l'ouverture en bout de pointe en enregistrant son profil d'émission en champ lointain. La méthode a été décrite par Obermuller et Karrai dans (*36*), et mise au point dans l'équipe durant la thèse d'Aurélien Drezet (*37*). Ainsi, la mesure du profil d'émission en champ lointain nous permet de sélectionner uniquement les bonnes pointes (profil gaussien) pour une utilisation en SNOM.

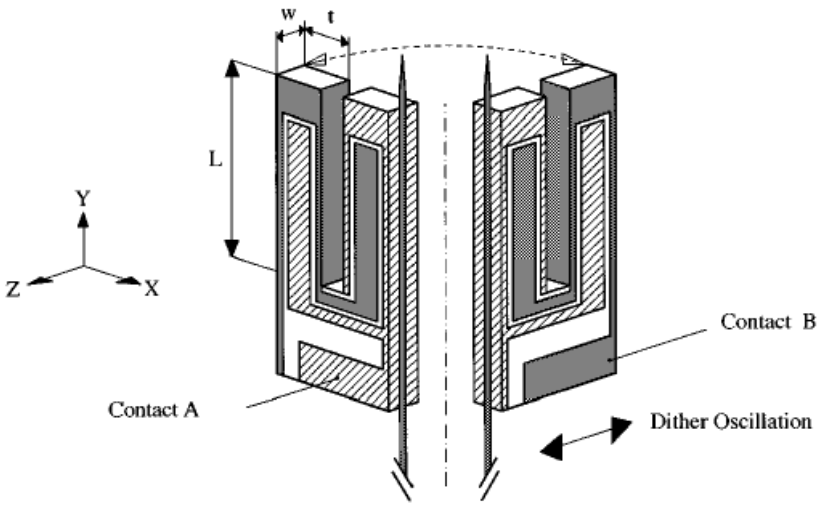


Figure 2.13 : Schéma du diapason. Les deux électrodes A et B permettent de mesurer la tension piézoélectrique induite par le mouvement des branches. La pointe SNOM est collée sur la tranche de l'un des bras. Image tirée de (*38*). Cette configuration est celle utilisée au laboratoire. Pour des précisions sur la méthode de collage, voir la thèse de Yannick Sonnefraud (*24*).

2.2.2. Contrôle de l'asservissement

Une fois la pointe fabriquée, le deuxième aspect critique dans un microscope à sonde locale est de la maintenir de manière contrôlée à très faible distance de la surface. Ce que l'on entend par très faible distance dépend du type de microscope mais le contrôle de la distance reste toujours similaire : il se base sur la mesure d'une grandeur très sensible à la distance pointe/surface. La hauteur de la pointe est régulée pour maintenir la grandeur mesurée à la valeur de consigne. Dans le cas du STM, c'est le courant tunnel qui est utilisé. Le STM est donc restreint aux échantillons conducteurs. Pour des échantillons non conducteurs, l'AFM a été développé. La pointe vient sonder les forces à courte distance présentes à la surface de tout échantillon (forces de Van der Waals). On évalue l'effet de ces forces par exemple en mesurant optiquement la distorsion du levier AFM. Dans le cas du SNOM, la situation est un peu plus compliquée car la pointe seule ne peut pas servir de capteur pour la mesure de distance.

En 1995, Karrai et Grober (*38*) proposèrent d'utiliser un diapason en quartz comme sonde de force pour assurer la régulation en hauteur de la pointe. Cette solution est bien adaptée au SNOM car elle utilise la piézoélectricité du quartz au lieu d'une détection optique comme c'est souvent le cas en AFM classique. De plus, la géométrie de cette configuration est optimale.

LE DIAPASON

Le diapason est un micro-résonateur mécanique en forme de U utilisé par exemple comme oscillateur pour les montres à quartz. Il est connecté électriquement via deux électrodes déposées sur les branches (Figure 2.13). Il est fabriqué en quartz qui est un matériau piézoélectrique. Cela signifie qu'une déformation mécanique de ses branches induit une différence de potentiel au niveau des électrodes et réciproquement. Grâce à cette propriété, le diapason permet une détection électrique des forces qui s'exercent sur lui.

Comme tout oscillateur mécanique, le diapason est caractérisé par sa constante de raideur k et sa masse m qui déterminent la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q de ses modes propres. Pour le diapason seul, le mode fondamental, pour lequel les branches vibrent dans le plan en opposition de phase, a une fréquence de résonance de 32 768 Hz et un facteur de qualité élevé (6000 à 7000). Cela signifie que l'énergie de vibration se dissipe très peu. Pour son utilisation en SNOM, la pointe est collée sur la tranche d'une des branches (Figure 2.13). La présence de colle sur un des bras modifie parfois fortement la raideur et la masse, et donc f_0 et Q. En particulier, la colle va permettre de dissiper de façon importante l'énergie de vibration. Le facteur de qualité chute jusqu'à des valeurs comprises entre 200 et 1500 suivant la quantité de colle utilisée, les conditions dans lesquelles elle sèche, etc.

Dans la configuration utilisée, le diapason est excité mécaniquement par une petite céramique piézoélectrique (*dither*) montée à proximité. Le *dither* est lui-même excité électriquement à une fréquence choisie et les vibrations mécaniques sont transmises au diapason via le support. Cela génère une tension oscillante au niveau des électrodes, proportionnelle à l'amplitude d'oscillation des branches et de même fréquence. Lorsque la fréquence d'excitation est égale à f_0, l'amplitude de vibration est maximum. En balayant la fréquence d'excitation autour de f_0, on trace la courbe de résonance du mode excité. On obtient une courbe lorentzienne. Le rapport de la fréquence de résonance à la largeur à mi-hauteur de la courbe détermine le facteur de qualité.

Notons que les signaux à mesurer sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de microvolts, noyés dans un bruit aléatoire. Pour extraire le signal du bruit, il est nécessaire d'utiliser une détection synchrone. La détection synchrone fournit au système une excitation sinusoïdale de fréquence f connue. En comparant le signal réponse au signal de référence (excitation), elle permet d'extraire l'amplitude et la phase de la réponse à la fréquence f.

FORCE DE FRICTION ET ASSERVISSEMENT

Lorsqu'il est utilisé en SNOM avec la géométrie décrite précédemment (Figure 2.13), le diapason est placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (voir la Figure 2.15). Cela permet d'avoir l'ouverture de la pointe en regard de la surface. Quand le diapason est excité, la pointe vibre avec un mouvement parallèle au plan de l'échantillon. Cela signifie que les forces sondées dans cette configuration sont

des forces tangentielles, ce qui diffère des configurations classiques d'AFM où les forces sondées sont le plus souvent perpendiculaires à la surface. Lorsque la pointe se trouve *loin* de la surface, c'est-à-dire à plus de 100 nm, l'amplitude d'oscillation de la pointe peut être décrite par un simple oscillateur harmonique entretenu à la fréquence f_0. La seule source de dissipation correspond aux pertes internes du système pointe/diapason. À proximité de la surface, à partir 20 – 25 nm, un amortissement supplémentaire apparaît, qui modifie la résonance du système. La fréquence de vibration se décale de quelques hertz et l'amplitude de vibration diminue. Ces changements se répercutent sur la tension mesurée aux bornes du diapason à la fréquence f_0. En mesurant le changement sur la résonance, on peut donc contrôler la position relative pointe/échantillon (*38*). Depuis ce développement, de nombreux dispositifs de SNOM utilisent des diapasons.

Cependant, encore aujourd'hui, la nature exacte de l'interaction pointe/surface sondée reste mal connue. Une des hypothèses, avancée il y a une douzaine d'années par Karrai et Tiemann (*39*), est que l'amortissement mesuré est dû à la présence d'un corps supplémentaire dans l'intervalle entre la pointe et la surface. Ce troisième corps, dont il est possible de calculer la viscosité et le module de cisaillement, est à l'origine des forces de friction (*shear forces*) sondées par la pointe. La modification de la résonance est modélisée en introduisant deux composantes : une force de friction (amortissement visqueux) et une force de rappel. Pour les mesures de forces de friction, faites à pression ambiante (telles les nôtres), cette hypothèse parait tout à fait valide (présence d'air et d'une fine couche d'eau au niveau des surfaces considérées). Cependant, un amortissement similaire a été constaté sous vide ($2{\cdot}10^{-7}$ mbar) (*39*). Une étude récente par A. Siria *et al.* (*40*) réfute l'idée d'une force visqueuse non-conservative qui agirait aussi sous vide et suggère que l'interaction entre la pointe et la surface est en réalité dominée par un couplage capacitif dû à une différence des potentiel de contact. Lorsque la différence de potentiel est correctement compensée, aucune force dissipative n'est observée jusqu'à une distance de 10 nm. La pseudo-dissipation observée à grande distance (10 à 50 nm) est attribuée à des fluctuations de charge sous la pointe à l'origine d'une fluctuation de la fréquence de résonance.

Malgré ces controverses sur l'origine physique de l'effet mesuré, le dispositif décrit ci-dessus présente les avantages d'être compact, robuste et simple à utiliser, le caractère piézoélectrique du quartz fournissant un signal électrique proportionnel aux forces ressenties par le système. De plus, il fonctionne à grande distance et permet d'éviter tout contact de la pointe optique avec la surface. Cela en fait un système idéal pour réaliser les asservissements en SNOM. La diminution de l'amplitude de résonance permet de contrôler la hauteur. Cependant, pour avoir un bon contrôle sur l'asservissement, il est nécessaire de connaitre la correspondance entre le signal électrique aux bornes du diapason et l'amplitude de vibration des branches. Le fait d'avoir changé l'électronique de contrôle en cours de thèse m'a amené à remesurer cette caractéristique. Les résultats sont présentés au paragraphe suivant, la méthode de mesure étant détaillée dans l'Annexe A.

CALIBRATION DE L'AMPLITUDE DE VIBRATION DU DIAPASON

La mesure absolue de l'amplitude de vibration du diapason a été réalisée avec un interféromètre optique fibré. Toutes les étapes de la mesure sont détaillées dans l'Annexe A. La Figure 2.14 présente les résultats de la calibration de la différence de potentiel mesurée aux bornes du diapason (U_{diap}) en fonction de l'amplitude de vibration des branches à la résonance (A). Cette calibration est indépendante du système pointe/diapason considéré. Notons qu'on a pris U_{diap} pour correspondre au signal piézoélectrique brut au niveau des pattes du diapason. Le signal mesuré ensuite par la détection synchrone a été préalablement filtré et amplifié par un préamplificateur[9], qui permet aussi une adaptation d'impédance.

Les points expérimentaux apparaissent en rouge et sont approximés par une fonction linéaire (a) de coefficient directeur :

$$35 \pm 4\ (11\%)\ \mu V/nm \qquad (2.13)$$

La référence (*38*) mentionne un facteur de calibration de 27 µV/nm. Cela correspond à la droite (c). Bien que le système soit différent, on retrouve un résultat similaire, ce qui parait logique puisque cette calibration dépend avant tout des propriétés piézoélectriques du quartz. L'écart entre ces deux valeurs peut être attribué aux caractéristiques inhérentes à chaque système.

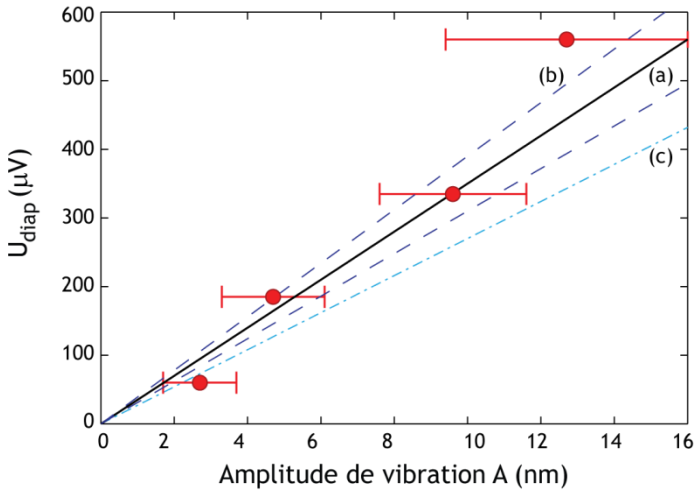


Figure 2.14 : Calibration de la tension brute aux bornes du diapason à la résonance : U_{diap} (en microvolts) en fonction l'amplitude de vibration des branches (A) (en nanomètres). Les données expérimentales apparaissent comme des points rouges. On a aussi représenté, en (a), la droite la mieux ajustée aux données, en (b) (deux courbes), les limites haute et basse et en (c), la calibration donnée dans (*38*).

[9] Préamplificateur Stanford Research SR560 avec : G=20, filtre de bande-passante à 6dB : [10 kHz - 100 kHz], impédance de sortie = 50 Ω.

La calibration présentée ici permet de fixer U_{diap} de sorte que l'amplitude de vibration du diapason soit adaptée à l'imagerie. Pour toutes les expériences réalisées par la suite, on adapte la tension d'excitation U_{exc} du *dither* servant à l'excitation mécanique du diapason de sorte que le signal du diapason après amplification par un gain G = 20 vaille 180 µV. Cela correspond à U_{diap} = 9 µV soit une amplitude de vibration de 0.26 ± 0.03 nm. De cette manière, on obtient un signal de référence suffisamment fort pour avoir un asservissement robuste et en même temps, l'amplitude de vibration de la pointe est très faible ce qui assure un signal optique propre.

2.2.3. Description et fonctionnement du SNOM

Maintenant qu'ont été décrites les techniques de fabrication des pointes et de gestion de l'asservissement, nous pouvons nous intéresser au fonctionnement du SNOM dans son ensemble. Son intégration aux autres éléments du montage optique sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre (2.3).

Le SNOM sur lequel j'ai travaillé durant ma thèse a été conçu initialement lors des thèses de Nicolas Chevalier (*23*) et Yannick Sonnefraud (*24*) et modifié ensuite durant la thèse d'Aurélien Cuche (*25*). Pour ma part, j'ai apporté principalement deux contributions au montage expérimental : le changement de l'électronique de contrôle et la mise au point et l'optimisation du montage de collection en sortie. Ce deuxième point sera traité dans la partie suivante. En changeant l'électronique de contrôle, j'ai pu obtenir un système plus stable, plus réactif, avec un meilleur contrôle sur les paramètres d'asservissement. De plus, le système peut maintenant être interfacé grâce au logiciel Labview. On a ainsi un moyen d'en étoffer les possibilités. En particulier, deux programmes ont été développés, l'un pour la mise en asservissement automatique, l'autre pour permettre de suivre les particules lorsque le microscope travaille en mode confocal. Le montage de l'électronique d'origine (RHK Technologies, SPM-100) a été décrit en détail dans les thèses citées précédemment. Je me concentrerai donc sur la description du nouveau montage avec la nouvelle électronique Nanonis.

La base du dispositif expérimental est un microscope inversé Nikon[10] sur lequel a été adaptée une platine de déplacement piézoélectrique PI[11]. Dans un microscope inversé, l'objectif est situé sous l'échantillon, ce qui permet d'avoir aisément accès à la surface à étudier. L'espace disponible au dessus de la surface est utilisé pour la pointe. La platine de déplacement piézoélectrique (ou *scanner*) permet de positionner l'échantillon. Le scanner fonctionne en boucle fermée, c'est-à-dire que des capteurs de position capacitifs très sensibles ont été ajoutés au dispositif afin de corriger l'hystérésis inhérent à tout déplacement piézoélectrique. Le scanner sert à la fois au balayage de l'échantillon et au contrôle fin de la distance entre la pointe et l'échantillon.

[10] Nikon, Eclipse TE 2000 U
[11] Princeton Instrument, P-733.3DD

La tête du microscope a été conçue au laboratoire. C'est un bloc massif amovible sur lequel est adapté le support du diapason. Sur ce support est aussi fixé le *dither* qui sert à l'excitation mécanique du diapason. La pointe est collée sur la tranche du diapason. Lorsque la tête est intégrée au microscope, elle est montée sur un bloc de translation mécanique équipé de moteurs pas-à-pas qui assurent le positionnement grossier de la pointe.

L'électronique Nanonis est composée de trois modules qui permettent de gérer l'ensemble des signaux de et vers le microscope :

- Le contrôleur temps-réel (Realtime Controller RC4) utilise une carte d'acquisition FPGA National Instrument[12]. Elle assure la communication entre l'ordinateur et l'électronique.
- Le module traitement du signal (Signal Conditioning SC4) gère les entrées/sorties. Il comprend en particulier deux compteurs utilisés pour récupérer les signaux des photodiodes à avalanche (APD, *avalanche photodiode*), qui sont les modules de comptage de photons. Il gère aussi les tensions à envoyer au scanner pour le balayage en (X, Y) et la position Z de l'échantillon.
- Le module de contrôle de l'oscillateur (Oscillation Controller OC4) fonctionne comme une détection synchrone et gère la PLL (*phase-locked loop* ou boucle à verrouillage de phase) utilisée pour l'asservissement. Il fournit l'excitation au *dither* et permet de démoduler la tension mesurée aux bornes du diapason.

Le dispositif complet est schématisé page suivante sur la Figure 2.15 et son fonctionnement est détaillé par la suite.

[12] NI-FPGA RIO : PCI-7831R

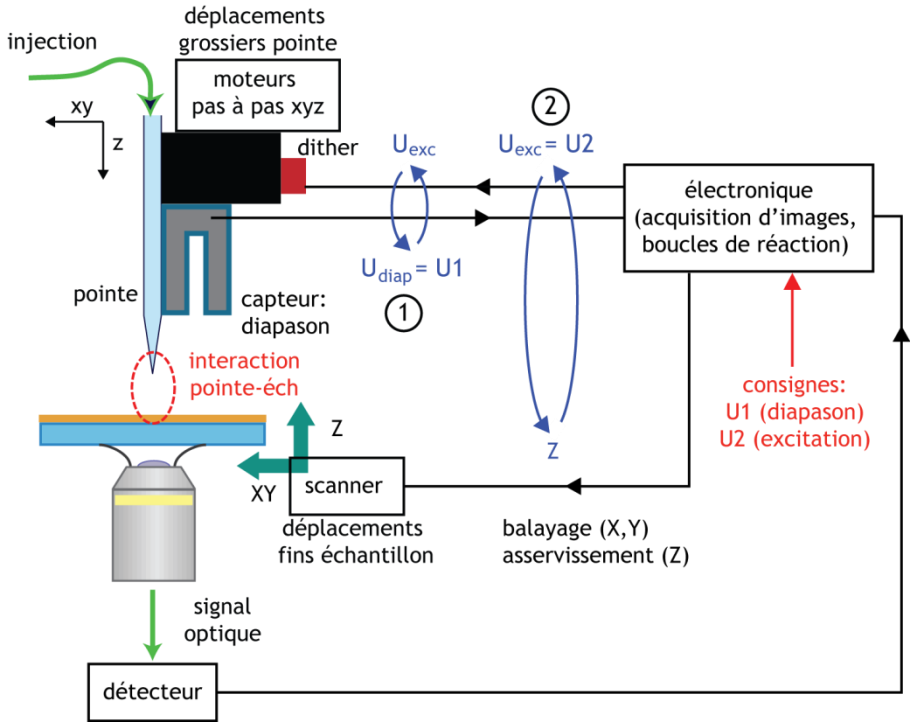


Figure 2.15 : Principe de fonctionnement du SNOM. L'électronique de contrôle constitue un élément indispensable à son bon fonctionnement. Les flèches bleues représentent les deux étages d'asservissement (voir texte).

À tout instant, la pointe doit être alignée avec l'objectif utilisé pour collecter le signal optique. Pour ce faire, on utilise les moteurs pas-à-pas [13] (x, y) qui permettent un alignement à un ou deux microns près. Le moteur pas-à-pas z sert à l'approche grossière de la pointe. Jusqu'à un millimètre, l'approche est manuelle. Puis, on utilise l'ordinateur pour réaliser des pas de taille contrôlée avec le moteur. On contrôle l'approche grâce à une webcam qui enregistre le signal émis par la pointe au niveau de l'échantillon. Le contrôle visuel sur la position de la pointe permet de s'approcher à une centaine de nanomètres de la surface. Commence ensuite l'approche automatisée (gérée par un programme Labview fait maison).

- Le scanner est situé au départ en position basse, loin de la pointe. Le diapason est excité à sa fréquence de résonance f_0 via le *dither*. Une fois f_0 déterminée, la PLL est enclenchée pour asservir l'amplitude de l'excitation U_{exc} au signal amplifié du diapason que l'on souhaite à tout instant égal à U1 = 180 µV (boucle (1) sur la Figure 2.15). Comme précisé précédemment dans le paragraphe sur la calibration du diapason, cela permet de maintenir l'amplitude de vibration de la pointe autour de 0.26 nm. De cette

[13] Actuateurs linéaires Newport : modèle NewStep pour les moteurs x et y ; modèle NanoPz pour le moteur z.

manière, on obtient à la fois un signal de référence suffisamment élevé pour qu'il se distingue bien du bruit et en même temps, un signal optique non perturbé par le mouvement de la pointe.

- L'électronique de contrôle lance une rampe de tension afin de faire monter lentement l'échantillon jusqu'à la position haute du scanner. Cela permet de diminuer la distance pointe/surface tout en sondant les forces de surface grâce au diapason. En cas d'interaction avec la surface, la tension aux bornes du diapason aura tendance à baisser. En réaction, la PLL augmentera l'excitation pour maintenir le signal du diapason à U1 (180 µV). On fixe l'excitation maximale à ne pas dépasser (consigne U2, Figure 2.15). En général on la choisit égale à la tension d'excitation hors asservissement plus 10%.
- L'extension maximale Z du scanner est de 10 microns. Si cette extension ne permet pas d'atteindre la valeur-consigne, le scanner est reculé en position basse et la pointe est approchée de 5 µm avec le moteur pas-à-pas. L'étape précédente du balayage en Z a permis de vérifier que la surface se situe à une distance supérieure à 10 µm de la pointe. Donc, un pas de 5 µm assure que la pointe ne risque pas de cogner la surface lorsqu'elle est déplacée même si les pas ne sont pas parfaitement calibrés. On recommence l'excursion en Z comme expliqué au point précédent. Cette succession de deux étapes est répétée jusqu'à ce que l'excitation atteigne la valeur-consigne U2.
- Lorsque cette valeur de consigne est atteinte, on entre dans la phase d'asservissement. La tension de consigne envoyée au scanner et donc la position Z de l'échantillon est asservie afin de maintenir l'excitation du *dither* U_{exc} à la valeur de consigne (boucle (2) sur la Figure 2.15). Une fois en asservissement, il est possible de lancer un balayage dans le plan (X,Y) de l'échantillon tout en collectant l'intensité lumineuse en chaque point via le compteur.

On a donc une double boucle d'asservissement ((1) et (2) Figure 2.15). Cela permet de travailler à tout instant à amplitude de vibration du diapason constante (boucle (1)), ce qui rend le système plus robuste et plus stable car il est possible de gérer indépendamment les deux asservissements. C'est intéressant car le deuxième étage d'asservissement Z en fonction de l'excitation est alors dissocié du maintient à la valeur U1 de l'amplitude de vibration du diapason. Suivant les conditions d'expérience (qualité de la pointe, du collage, ou paramètres extérieurs tels que des vibrations mécaniques importantes ou beaucoup de bruit électronique), l'asservissement en Z peut être rendu plus ou moins sensible et plus ou moins réactif tout en conservant un asservissement très stable en (1).

Ce paragraphe a permis une description détaillée des méthodes utilisées au laboratoire pour réaliser de l'imagerie SNOM. Mais, ce dispositif est intégré dans un ensemble plus grand qui assure en particulier la mise en forme du faisceau d'excitation et l'analyse de la lumière détectée. Le microscope peut aussi être utilisé sans pointe, en configuration confocal. Ces différents éléments sont présentés au paragraphe suivant.

2.3. Dispositif expérimental complet : description sommaire

2.3.1. Montage d'excitation

La source de lumière principale utilisée dans les expériences présentées dans ce manuscrit est un laser Argon-Krypton[14] continu. En modifiant légèrement la cavité optique, il est possible de sélectionner une longueur d'onde parmi la dizaine de raies existant dans le visible pour ces deux gaz. J'ai utilisé principalement trois raies : $\lambda = 457$ nm pour les agrégats de YAG :Ce, $\lambda = 515$ nm pour les centres NV dans le diamant et $\lambda = 647$ nm pour les expériences de plasmonique sans émetteur fluorescent. Chacune de ces raies a une puissance de quelques dizaines de mW.

La Figure 2.16 présente l'ensemble du montage d'excitation. Dans un premier temps, la puissance du faisceau peut être adaptée grâce à deux densités optiques (DO) réglables. On a ainsi une plage de puissance très étendue allant du milliwatt à la centaine de nanowatts. On ajoute aussi un filtre interférentiel à la longueur d'onde de travail (Fi) pour « nettoyer » le faisceau, c'est-à-dire éliminer les raies parasites du plasma du laser. Ensuite, le faisceau peut être dirigé vers deux bras différents suivant l'application désirée.

EXCITATION PAR LA POINTE

Pour une application SNOM, on souhaite utiliser la pointe pour amener l'excitation au niveau de l'échantillon (Figure 2.16 (b)). Le miroir amovible M* est enlevé. Le faisceau est dirigé vers le bloc servant à l'injection dans l'extrémité clivée de la fibre optique qui constitue la pointe. On utilise un système de périscope (M**) pour élever le faisceau par rapport à la table optique car le bloc d'injection a été disposé en hauteur. En plus de permettre un accès facile, cela sert à limiter la longueur de fibre utilisée et donc à diminuer la fluorescence parasite qui pourrait être excitée lors de l'injection (cf. 2.2.1). Le bloc d'injection (inj) est constitué d'un objectif (NA = 0.25, x10) servant à focaliser le faisceau sur le cœur de la fibre et d'un système de positionnement manuel assez fin pour maintenir la fibre et l'aligner correctement par rapport à l'objectif. L'injection de la lumière dans la fibre est une étape délicate de la mise en place du SNOM. Si une trop grande part de la lumière est injectée dans le manteau optique, la fluorescence parasite de la pointe aveuglera toute tentative d'imagerie en SNOM. L'alignement fibre/objectif injecteur est donc crucial.

[14] Ar-Kr Stabilite 2018, Spectra Physics

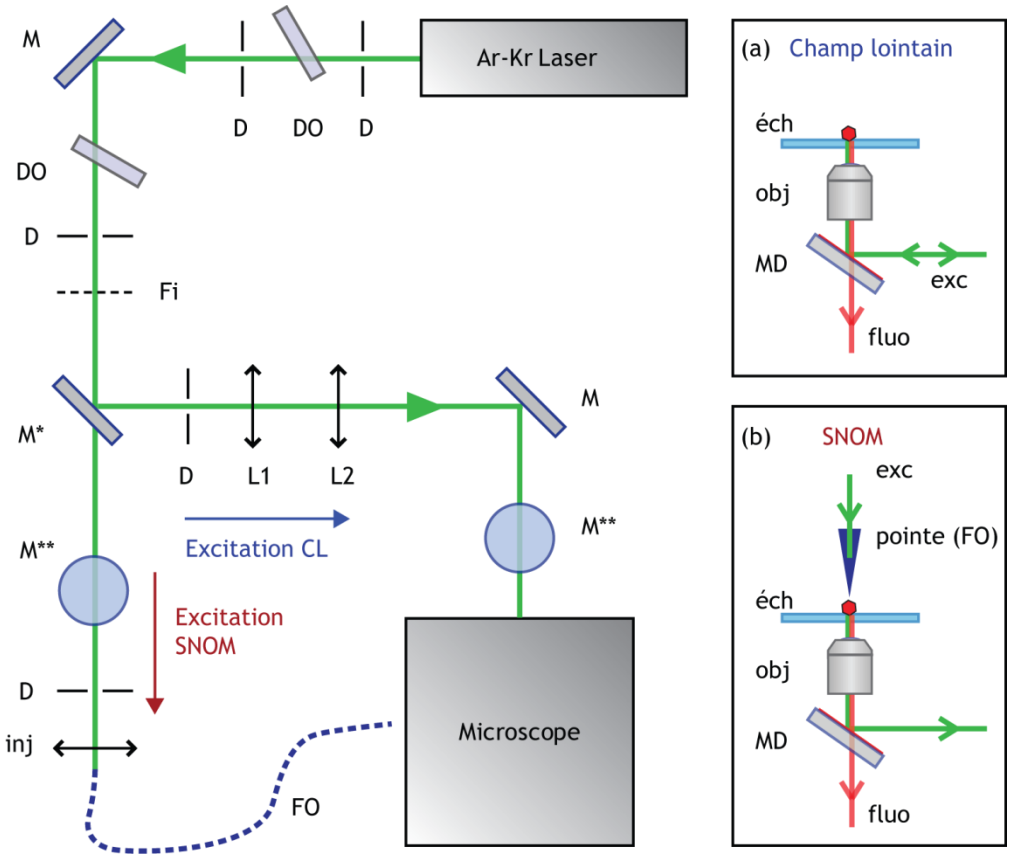


Figure 2.16 : Présentation du montage optique de mise en forme du faisceau. Liste des abréviations utilisées : DO densité optique, M miroir, D diaphragme, Fi filtre interférentiel, L1 et L2 lentilles, inj bloc d'injection dans la fibre optique, FO fibre optique. M* est un miroir amovible qui permet de choisir l'un ou l'autre des bras. M** représente en fait deux miroirs disposés en périscope pour élever le niveau du faisceau par rapport à la table optique. Encarts : Détail de l'intérieur du microscope pour les deux configurations d'excitation : (a) en champ lointain (CL) et (b) en SNOM. Le faisceau d'excitation (exc) est amené au niveau de l'échantillon (éch) soit par l'objectif (obj) soit par la pointe. La fluorescence (fluo) de l'émetteur excité est collectée par l'objectif. MD est un miroir dichroïque adapté à l'excitation.

EXCITATION CHAMP LOINTAIN

Il est aussi possible d'illuminer l'échantillon en champ lointain grâce à l'objectif qui concentre la lumière d'excitation en une tâche aux dimensions limitées par la diffraction (Figure 2.16 (a)). Cet objectif sert aussi à collecter le signal issu de l'interaction avec l'échantillon, comme en SNOM. Pour obtenir une tâche d'excitation la plus petite possible, c'est à dire une tâche d'Airy, il est nécessaire que le faisceau entre collimaté dans l'objectif et couvrant exactement la pupille d'entrée.

Le miroir amovible M* est ajouté dans le faisceau. Avant d'être envoyé vers l'arrière du microscope par un système de deux miroirs M**, la dimension latérale du faisceau est adaptée à la taille de la pupille d'entrée de l'objectif (environ 7 mm) par un système afocal (lentilles L1 et L2 telles que le foyer image de la première lentille est confondu avec le foyer objet de la seconde). Après L2, le faisceau est toujours collimaté mais sa dimension latérale a été augmentée d'un facteur G = f2/f1 avec fi, distance focale de la lentille Li. Sur notre système, f1 = 3 cm et f2 = 10 cm. Une fois à l'intérieur du microscope, le faisceau est dirigé dans l'objectif par un miroir dichroïque (MD).

Cette configuration permet de réaliser des images, certes limitées par la diffraction, mais de manière simple et rapide car sa mise en œuvre ne nécessite pas de pointe.

2.3.2. Optique de collection

Le montage précédent permet soit une excitation sub-longueur d'onde en champ proche par la pointe, soit une excitation à la limite de la diffraction en champ lointain par l'objectif. Quelle que soit la technique utilisée à l'excitation, la collection du signal après interaction avec l'échantillon est réalisée par l'objectif. Un miroir dichroïque adapté à l'excitation placé après l'objectif permet de dévier la quasi-totalité de l'excitation (≅ 99 %) vers la sortie arrière. Le reste (excitation restante et signal de fluorescence) est transmis vers une lentille-tube située dans le microscope, qui focalise la lumière sur la sortie du microscope. Une vis externe actionnant un jeu de prismes à l'intérieur du microscope sert à choisir la sortie utilisée. On en utilise trois sur les quatre disponibles : la binoculaire pour l'observation directe de l'échantillon, la sortie avant équipée d'une webcam[15] (qui permet un affichage sur un écran, utilisée principalement lors de l'approche de la pointe) et la sortie droite où a été réalisé le montage optique permettant la collection et l'analyse du signal optique (voir pages suivantes).

OBJECTIF

Nous avons à notre disposition deux objectifs Nikon de grande NA : l'un à air (CFI Plan Apo x60, NA = 0.95), l'autre à immersion (CFI Plan Apo x100, NA = 1.4). Nous avons utilisé principalement le second car il permet d'augmenter l'efficacité de collection du microscope et s'avère même indispensable pour travailler en plasmonique.

Dans un microscope inversé, l'objectif est situé sous l'échantillon De ce fait, la lumière émise au niveau de la face supérieure se propage tout d'abord dans l'échantillon puis dans le milieu situé entre l'échantillon et l'objectif avant d'être collectée par l'objectif. Pour un objectif travaillant dans l'air, l'échantillon est séparé de l'objectif par une fine couche d'air. À cause de cette interface, les rayons lumineux émis au-delà de l'angle de réflexion totale interne ($\theta_{crit} \cong 43°$) sont piégés

[15] Caméra CCD WATEC, WAT-120 N+

dans l'échantillon et ne pourront jamais être collectés par l'objectif. Au contraire pour un objectif à immersion, l'échantillon et l'objectif sont séparés par une goutte de liquide d'indice supérieur à 1. L'ouverture numérique définit un nouvel angle limite de collection, supérieur à θ_{crit}.
Pour notre objectif à immersion, l'ouverture numérique indiquée par le fabricant est de 1.4. Cependant, il a fallu adapter le liquide d'immersion[16] à l'indice du substrat utilisé (silice fondue, n = 1.46). Nous sommes passé de $n_{huile1} = 1.51$ à $n_{huile2} = 1.46$, d'où une diminution de NA d'un facteur 1.46/1.51. La NA réelle de notre objectif est de 1.35, ce qui correspond à un angle de collection maximum, $\theta_{max} \cong 68° > \theta_{crit}$.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 (1.2.3), la capacité à collecter la lumière émise dans le verre au-delà de l'angle critique est indispensable pour collecter les plasmons de surface par LRM puisque $\theta_{LR} \cong 46°$ (voir 4.1).
Mais, même sans parler de plasmonique, travailler avec un objectif à immersion permet un gain dans l'efficacité de collection de la lumière émise par une nanoparticule fluorescente déposée sur une interface de verre. En utilisant les résultats publiés par Lukosz (*41*), il est possible de calculer la distribution angulaire de l'intensité rayonnée par un dipôle situé dans l'air, orienté arbitrairement au-dessus de la surface plane d'un diélectrique d'indice optique plus élevé que l'air (n > 1). La Figure 2.17 (a) présente le diagramme d'émission d'un dipôle orienté perpendiculairement à la surface ($\theta = 0°$), situé 10 nm au-dessus. La longueur d'onde d'émission est fixée à $\lambda = 650$ nm. On a utilisé $n_{substat} = 1.46$ et NA = 1.35. On constate que l'intensité est en grande partie émise dans le substrat au-delà de l'angle critique (voir Figure 2.17 (b)). Alors, pour un même émetteur, l'intensité collectée sera plus importante si on utilise l'objectif à immersion (63% pour NA = 1.35) au lieu de l'objectif à air (23% pour NA = 1). Le cas précédent du dipôle vertical correspond à l'augmentation de l'efficacité de collection la plus importante. Si l'on suppose maintenant un dipôle orienté parallèlement à la surface ($\theta = 90°$) moyenné sur toutes les orientations Φ possibles (Φ angle dans le plan de la surface), une plus petite part de l'intensité émise est transmise vers le substrat (84% contre 92%) et dans ce cas, l'utilisation de l'objectif à immersion n'apporte presque aucun gain de collection (de 37.7%, on passe à 38.5%). Comme on se trouve la plupart du temps dans un cas intermédiaire, on observe toujours une hausse du signal lorsque l'objectif à immersion est utilisé pour imager des particules fluorescentes. On peut arriver quasiment à tripler le signal de fluorescence collecté.

[16] Huile 1 : Nikon type A : n = 1.515 à 23°C, low fluorescence
Huile 2 : Cargille n°50350 n = 1.4600 à 25°C ($\lambda = 589.3$ nm)

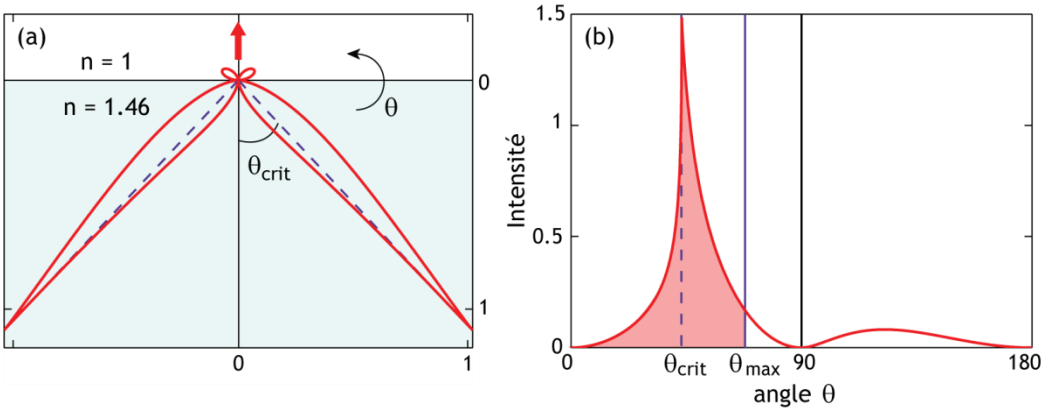


Figure 2.17 : Profil d'émission angulaire d'un dipôle situé 10 nm au-dessus d'une lame de silice fondue (n = 1.46). Le dipôle est orienté perpendiculairement à l'interface. θ_{crit} est l'angle de réflexion totale interne, θ_{max} l'angle de collection maximal de l'objectif à immersion.
(a) Représentation polaire (en chaque point, la distance à l'origine correspond à l'intensité émise à l'angle θ). (b) Représentation de l'intensité en fonction de l'angle θ d'émission. L'aire coloriée correspond à l'intensité collectée par l'objectif à immersion.

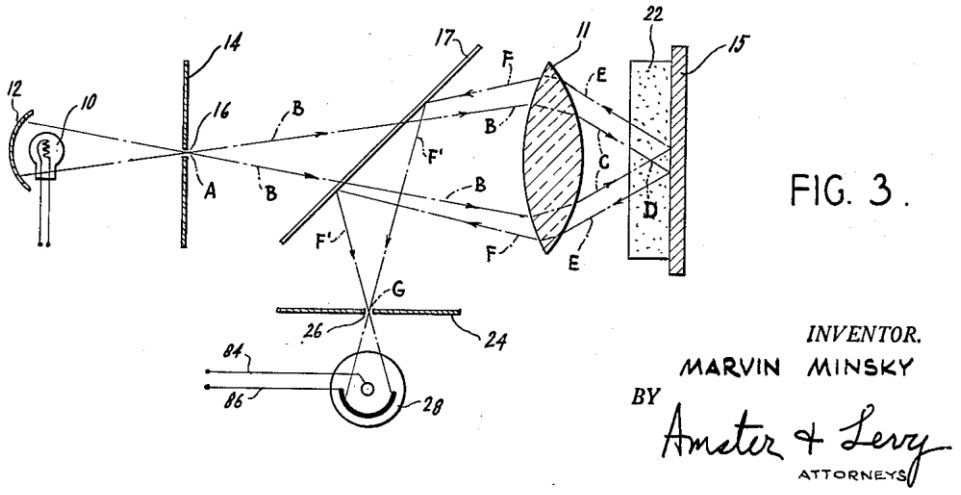


Figure 2.18 : Chemin optique d'un microscope optique confocal tel qu'il a été décrit dans le brevet de M. Minski (*42*). On observe les diaphragmes dans le chemin de l'excitation (n°16) et celui de la détection (n°26). Les chemins C et E et B et F sont en réalité confondus pour permettre la détection exactement au point d'excitation.

MONTAGE OPTIQUE DE SORTIE

Le montage en sortie droite du microscope, que j'ai mis au point durant ma thèse, est présenté Figure 2.19. Il permet d'accéder à la fois à l'image de la surface de l'échantillon dans l'espace direct (plan 1) et dans le plan de Fourier (plan 2).

Le chemin L1, M, L2 permet de translater simplement le plan-image du microscope au niveau de la fibre optique multimode (FOM) utilisée pour la collection sans apporter de grossissement supplémentaire puisque les distances focales des deux lentilles sont égales (7.5 cm). La présence de la fibre dans le plan-image permet de sélectionner spatialement le signal car seule la partie située sur le cœur sera détectée. Elle joue le rôle du second diaphragme de la configuration confocale.

La microscopie confocale est une technique de microscopie optique en champ lointain. L'idée de base est de réduire au maximum les volumes d'excitation et de collection pour ne recueillir que la lumière issue de la région illuminée afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit et d'obtenir une résolution optique à la limite de diffraction. Le principe du microscope confocal a été décrit par M. Minsky en 1957 (*42*). Aujourd'hui, cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines, notamment en biologie. La mise en œuvre actuelle utilise un objectif à grand pouvoir focalisant (grande NA) pour concentrer la lumière d'excitation en une tâche aux dimensions limitées par la diffraction. Cet objectif joue le rôle du premier diaphragme de la configuration proposée par Minski (*pinhole* n°16 Figure 2.18). Après interaction avec l'échantillon sur une zone réduite, la lumière est collectée de nouveau par le même objectif (n°11) et dirigé par un miroir dichroïque vers le détecteur (n°28) situé après un second diaphragme (n°26). On s'affranchit de cette manière de tout bruit optique provenant d'un autre endroit de l'échantillon. Cette technique nécessite un balayage de l'échantillon pour reconstruire le signal point par point.

Notons que dans notre arrangement expérimental, c'est le faisceau-excitation qui est dévié par le miroir dichroïque. La lumière provenant de l'échantillon est transmise (Figure 2.16 (a)).

On dit que le cœur de la FOM constitue le second diaphragme de l'arrangement confocal car il sélectionne la zone de l'échantillon sur laquelle le signal est détecté. Le diamètre D du cœur définit la taille d de la zone de collection dans le plan de l'échantillon (centrée soit sur la pointe soit sur la tâche d'excitation) : $d = D/M$ où M est le grossissement de l'objectif. Dans la plupart des cas, on utilise une FOM dont le diamètre du cœur vaut 50 µm. Cela correspond au niveau de l'échantillon à une zone de collection de 50 µm/100 = 500 nm, dans le cas de l'objectif à immersion. La fibre est montée sur un support de positionnement (x, y, z) pour aligner précisément la collection avec l'excitation. L'autre extrémité de la fibre peut être connectée successivement à différents dispositifs sans perdre le réglage à l'injection. Ces instruments de mesure apparaissent Figure 2.19 et sont listés au paragraphe suivant. Cette configuration est utilisée pour acquérir des images point par point en SNOM et en microscopie confocale.

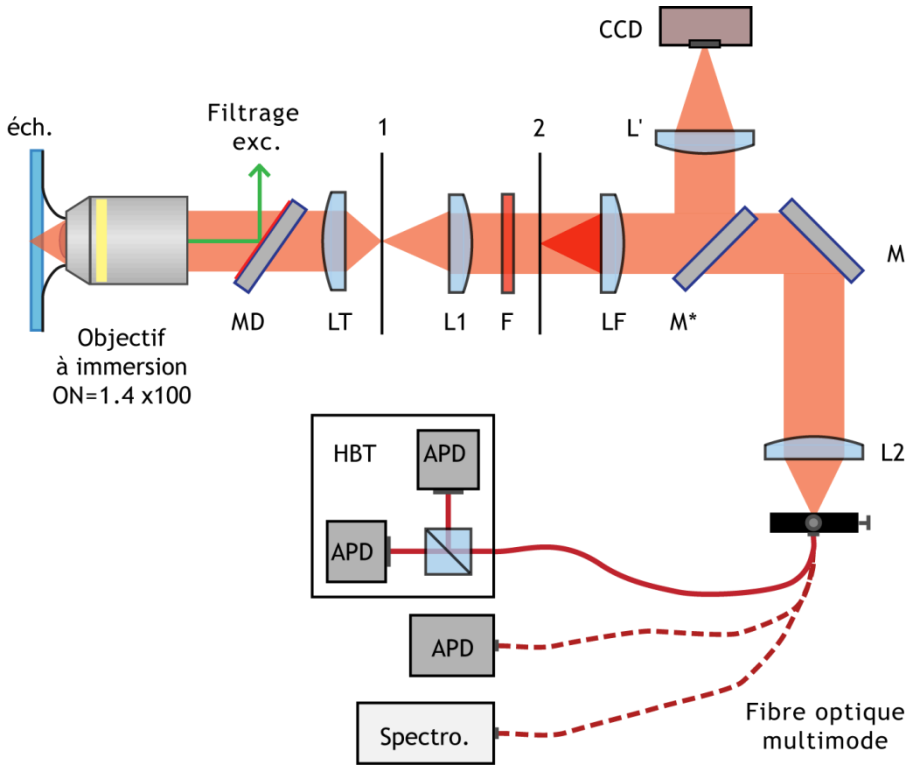


Figure 2.19 : Présentation du montage optique de collection. Le faisceau collecté par l'objectif à immersion est focalisé au niveau de la sortie du microscope (plan 1) par la lentille-tube (LT). Les lentilles Li (i=1,2), LF (lentille de Fourier) et L' sont des doublets achromatiques de longueur focale 7.5 cm pour Li et LF et 15 cm pour L'. Les plans 1 et 2 correspondent respectivement à l'espace direct et l'espace de Fourier. M* est un miroir amovible qui permet de choisir entre deux chemins de détection: le faisceau peut être focalisé sur une caméra CCD (*charge-coupled device*) (chemin du haut) ou être injecté dans une fibre optique multimode (chemin du bas). Dans ce deuxième cas, trois dispositifs peuvent être utilisés pour mesurer le faisceau : une photodiode à avalanche (APD), un montage de corrélation de photons (HBT) ou un spectromètre (spectro). Le filtrage optique est assuré par un miroir dichroïque (MD) et un filtre (F).

Le chemin L1, M*, L' permet d'obtenir une image grand-champ du plan 1 sur la caméra CCD[17] avec un grossissement f'/f1 de 2. Contrairement au dispositif précédent, on obtient une image « instantanée » de la distribution d'intensité pour une position de l'excitation. Il a par exemple été utilisé pour enregistrer la propagation des SP dans le plan direct.
La lentille LF est amovible. Lorsqu'elle est ajoutée dans le faisceau (chemin L1, LF,

[17] Diagnostic Instruments, SPOT RT-SE6 slider, refroidissement par effet Peltier à -46°C

M*, L'), elle permet d'imager sur la CCD le plan de Fourier 2, avec là aussi un grossissement de 2.

La transformée de Fourier du champ en surface de l'échantillon peut aussi être mesurée au niveau du plan focal arrière (BFP, *back focal plane*) de l'objectif, en ajoutant une lentille auxiliaire (lentille de Bertrand) dans le microscope. Cependant, le BFP est situé à l'intérieur de l'objectif. L'avantage de la configuration que nous utilisons est de rendre accessible le plan de Fourier, qui se trouve translaté au niveau du plan-image de L1. En ajoutant dans ce plan un masque opaque aux proportions choisies, il est possible de filtrer spatialement la lumière détectée pour ne conserver que la contribution des vecteurs d'onde $|\vec{k}| > k_0$ (voir au Chapitre 4).

2.3.3. Dispositifs de mesure

APD

L'APD fibrée[18] permet de compter les photons incidents sur le détecteur. Utilisée conjointement avec le balayage en (X,Y), elle permet de reconstituer une image pixel par pixel. Le nombre de coups « dans le noir » (*dark count rate*, DCR) d'un tel détecteur est d'environ 25 Hz, ce qui est très faible par rapport aux signaux avec lesquels on travaille, de l'ordre de quelques kilohertz au minimum, jusqu'à plusieurs centaines.

SPECTROMÈTRE

Le spectromètre[19] permet de faire l'analyse spectrale du signal collecté dans la fibre. On l'utilise à la résolution spectrale minimale (réseau 600 traits, fente d'entrée ouverte au maximum), les objets étudiés ayant un spectre large. Cela permet aussi de garder un temps d'acquisition raisonnable lorsqu'on travaille avec des signaux faibles.

MONTAGE DE CORRÉLATION DE PHOTONS (HBT)

Le montage de corrélation de photons (ou interféromètre de Hanbury-Brown et Twiss, HBT, cf. 1.3.1) nous permet d'étudier la statistique d'émission des nano-diamants avec lesquels nous travaillons.

Le dispositif expérimental, schématisé rapidement Figure 2.19, présente les éléments essentiels : un cube séparateur et deux APD. Il est représenté de manière plus détaillée Figure 2.20. Le montage est non fibré. L'objectif (obj) sert à collimater le faisceau en sortie de fibre. Le cube séparateur (BS) permet de séparer la lumière en deux bras pour réaliser la mesure d'autocorrélation. Dans chaque bras, le faisceau passe par un filtre passe-bas à 750 nm (F), un diaphragme (D) puis il est dirigé et focalisé sur le capteur de l'APD via un miroir (M) et une

[18] Perkin Elmer, SPCM (single photon counting module) AQR-16-FC
[19] Acton Research Corporation, Spectra Pro-500i, utilisé avec un capteur CCD refroidi à l'azote liquide (Princeton Instruments)

lentille (L). Les APD utilisées ici sont des APD[20] non fibrées, le capteur est directement accessible. Ces APD sont reliées à un module de comptage de photons[21]. Pour chaque APD, un petit montage électronique permet de dupliquer le signal afin qu'il puisse être utilisé à la fois avec le module de comptage pour l'acquisition de l'histogramme et avec le compteur de l'électronique Nanonis pour suivre l'intensité collectée sur les APD au cours de la mesure. Cela permet par exemple de maintenir la particule dans le faisceau d'excitation en utilisant le *scanner* durant l'acquisition d'une courbe de corrélation (environ 30 minutes).

Le module de comptage de photons utilise un système « Start–Stop » pour construire expérimentalement la fonction d'autocorrélation de la lumière : Lorsque l'APD 1 détecte un photon incident, le chronomètre est lancé (« Start »). Le chronomètre est arrêté lorsque l'APD 2 détecte un photon (« Stop »). Pour chaque mesure « Start-Stop », le temps τ mesuré par le chronomètre est enregistré. Au fur et à mesure de l'acquisition, l'histogramme des délais $C(\tau)$ se construit. Pour avoir accès à des valeurs de τ négatives, le délai $\tau = 0$ est décalé artificiellement en ajoutant un délai électronique de 100 ns pour les signaux détectés par l'APD 2. La précision obtenue pour la mesure des délais n'est pas limité par le temps mort des détecteurs (de l'ordre de 40 ns) mais uniquement par la précision sur l'instant de détection des photons « Start » et « Stop » (*jitter*, dispersion temporelle), intrinsèque au détecteur et de l'ordre de 300 picosecondes. L'histogramme brut est ensuite normalisé et corrigé pour obtenir la fonction d'autocorrélation réelle. Ces différentes corrections seront détaillées au Chapitre 3.

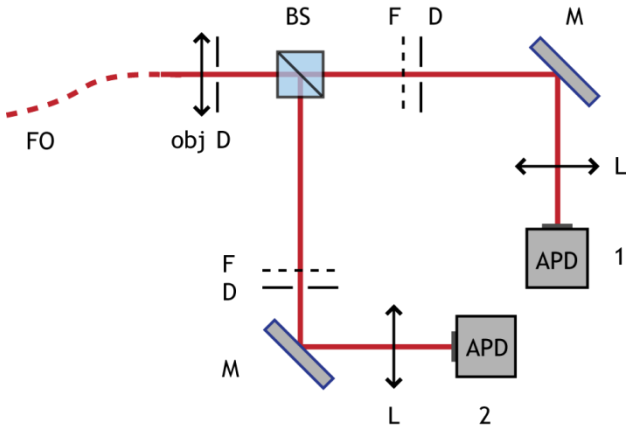


Figure 2.20 : Montage de corrélation de photons, constitué d'un objectif (obj), d'un cube séparateur (BS) et pour chaque bras, un filtre passe-bas (F), un diaphragme (D), un miroir (M) et une lentille (L) pour focaliser le faisceau sur l'APD.

[20] Perkin Elmer, SPCM AQR-14
[21] PicoHarp 300, PicoQuant

Les filtres et diaphragmes servent à éliminer la diaphonie optique, ou *cross-talk* (CT). Lorsqu'une APD détecte un photon, l'avalanche électronique dans le capteur entraine une émission de photons entre 650 nm et 1 µm. Ces photons se propagent dans le montage vers l'entrée et sont réfléchis au niveau de la face clivée de la fibre optique. Ils repartent dans le montage et peuvent alors être détectés par les APD. S'ils ne sont pas éliminés, ils entrainent un signal parasite pour une valeur τ fixe, puisque l'émission d'un photon CT est corrélée à la détection d'un photon utile à l'instant 0. On utilise donc un filtrage optique (filtre passe-bas à 750 nm), un filtrage spatial (diaphragme) pour éliminer tous les photons CT émis hors de l'axe optique et une fibre optique dont l'extrémité est clivée à 8° (FC-APC) pour éviter une réflexion dans l'axe du montage. Grâce à cela, la quasi-totalité du phénomène est éliminée.

Ainsi, ce montage de collection autorise une multitude de configurations d'analyse, ce qui permet de caractériser avec précision les phénomènes étudiés. Grâce au contrôle précis gagné sur tous les éléments du dispositif expérimental, j'ai pu mettre en œuvre des expériences de plasmonique complexes, qui seront présentées au cours des chapitres suivants.

Bibliographie du chapitre

1. M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, sixth edition, 1980).

2. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-optics*, (Cambridge University Press, London, 2006).

3. E. Betzig *et al.*, Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution, *Science* **313**, 1642 (2006).

4. S. W. Hell, Far-Field Optical Nanoscopy, *Science* **316**, 1153 (2007).

5. E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, S. W. Hell, STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution, *Nature Photonics* **3**, 144 (2009).

6. D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Optical stethoscopy: image recording with resolution lambda/20, *Applied Physics Letters* **44**, 651 (1984).

7. E. H. Synge, A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region, *Philosophical Magazine* **6**, 356 (1928).

8. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).

9. D. Courjon, C. Bainier, Near field microscopy and near field optics, *Reports on Progress in Physics* **57**, 989 (1994).

10. M. Rang *et al.*, Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms, *Nano letters* **8**, 3357 (2008).

11. Y. De Wilde *et al.*, Thermal radiation scanning tunnelling microscopy, *Nature* **444**, 740 (2006).

12. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, Nanoscale Probing of Adsorbed Species by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *Physical Review Letters* **92**, 096101 (2004).

13. P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence, *Physical Review Letters* **96** 113002 (2006).

14. E. Betzig, J. K. Trautman, Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit, *Science* **257** 189 (1992).

15. A. Drezet, A. Hohenau, J. R. Krenn, M. Brun, S. Huant, Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience, *Micron* **38**, 427 (2007).

16. J.-Y. Laluet *et al.*, Optimization of surface plasmons launching from subwavelength hole arrays: modelling and experiments., *Optics express* **15**, 3488 (2007).

17. J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar, Optical microscopy using a single-molecule light source, *Nature* **405**, 325 (2000).

18. S. Kuhn, 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**, 2 (2001).

19. G. T. Shubeita *et al.*, Scanning near-field optical microscopy using semiconductor nanocrystals as a local fluorescence and fluorescence resonance energy transfer source, *Journal of microscopy* **210**, 274 (2003).

20. N. Chevalier *et al.*, CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy, *Nanotechnology* **16**, 613 (2005).

21. Y. Sonnefraud *et al.*, Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip, *Optics express* **14**, 10596 (2006).

22. L. Aigouy *et al.*, Near-field analysis of surface waves launched at nanoslit apertures, *Physical Review Letters* **98**, 153902 (2007).

23. N. Chevalier, Sondes actives à base d'un nanocristal semi-conducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2005).

24. Y. Sonnefraud, Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2007).

25. A. Cuche, Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nano-diamants fluorescents, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2009).

26. A. Gruber *et al.*, Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers, *Science* **276**, 2012 (1997).

27. Y. Sonnefraud *et al.*, Diamond nanocrystals hosting single nitrogen-vacancy color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy., *Optics letters* **33**, 611 (2008).

28. A. Cuche *et al.*, Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip, *Optics express* **17**, 19969 (2009).

29. A. Cuche *et al.*, Fluorescent oxide nanoparticles adapted to active tips for near-field optics, *Nanotechnology* **20**, 015603 (2009).

30. A. Perriot *et al.*, Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior, *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 596 (2006).

31. 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** 1468 (1991).

32. R. Stöckle *et al.*, High-quality near-field optical probes by tube etching, *Applied physics letters* **75**, 160 (1999).

33. S. T. Huntington *et al.*, A fractal-based fibre for ultra-high throughput optical probes., *Optics express* **15**, 2468 (2007).

34. A. Bouhelier, J. Renger, M. Beversluis, L. Novotny, Plasmon-coupled tip-enhanced near-field optical microscopy, *Journal of microscopy* **210**, 220 (2003).

35. 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**, 063704 (2006).

36. C. Obermuller, K. Karrai, Far field characterization of diffracting circular apertures, *Applied Physics Letters* **67**, 3408 (1995).

37. A. Drezet, Le champ proche optique et la détection de nano-objets moléculaires individuels, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2002).

38. K. Karrai, R. D. Grober, Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes, *Applied Physics Letters* **60**, 2484 (1995).

39. K. Karrai, I. Tiemann, Interfacial shear force microscopy, *Physical Review B* **62**, 13174(2000).

40. A. Siria *et al.*, Electron fluctuation induced resonance broadening in Nano Electromechanical Systems: the origin of shear force in vacuum, *Nano Letters* **12**, 3551 (2012).

41. W. Lukosz, Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface . II . Radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation, *Journal of the Optical Society of America* **69**, 1495 (1979).

42. M. Minski, Microscopy apparatus, US patent n°3013467, Serial number 695107 (1957).

Chapitre 3 : NANO-DIAMANTS FLUORESCENTS : MISE EN ŒUVRE EN SONDE ACTIVE

Chapitre 3 : Nano-diamants fluorescents : mise en œuvre en sonde active *91*

3.1. Centre coloré NV dans le diamant : un émetteur de photons uniques **93**

3.1.1. Description 93

3.1.2. Détection d'un nano-diamant contenant un centre unique 95

3.1.3. Photochromisme 102

3.2. Création des centres NV dans les nano-diamants **107**

3.3. Utilisation des centres NV en sonde active **109**

3.3.1. Méthode d'accroche *in situ* d'un nano-diamant unique 109

3.3.2. Caractérisation de la sonde active à photons uniques 113

Bibliographie du chapitre **117**

Ce chapitre présente les centres colorés azote–lacune ou NV (*Nitrogen-Vacancy*) contenus dans les nanocristaux de diamant utilisés pour la fabrication de sondes actives. Il se compose de trois parties détaillant les propriétés de l'émetteur (paragraphe 3.1), la méthode de création des centres colorés dans le diamant (paragraphe 3.2) et enfin la technique de fabrication des sondes actives à base d'un nano-diamant unique (paragraphe 3.3). L'utilisation de cette sonde active pour la plasmonique quantique sera présentée au chapitre suivant.

3.1. Centre coloré NV dans le diamant : un émetteur de photons uniques

3.1.1. Description

Variété allotropique du carbone formée à haute pression haute température (HPHT), le diamant possède des propriétés physiques (conductivité thermique, dureté, etc.) qui en font un matériau couramment utilisé pour de nombreuses applications. En plus de ses qualités pour la joaillerie, il est employé pour la découpe et le polissage ou comme contact thermique. Il se distingue aussi pour ses caractéristiques optiques qui en font un matériau idéal pour abriter des centres colorés. Il présente une large bande interdite de 5.5 eV (225 nm). Cela signifie qu'un cristal de diamant parfait serait absolument transparent de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Cependant, la présence de défauts structuraux et/ou d'impuretés chimiques dans le réseau du diamant est responsable d'un très grand nombre de défauts optiquement actifs dont les propriétés spectrales s'étalent sur toute la gamme de transparence du diamant (*1*).

Parmi tous ces centres colorés, le centre NV attire beaucoup d'intérêt et a été l'objet de nombreuses études car il s'agit d'un émetteur de photons uniques extrêmement stable même à température ambiante (*2*). De plus, les transitions optiques sont liées à des propriétés de spin dans le cas du centre négativement chargé (*3*). Cela en fait un candidat très prometteur dans de nombreux domaines, tels que l'optique quantique (*4*) (*5*) (*6*), la plasmonique quantique (*7*), l'information quantique (*8*) (*9*), ou la magnétométrie ultrasensible (*10*).

Le centre NV est un défaut cristallin naturellement présent dans le diamant. Il peut aussi être créé artificiellement dans le diamant de type Ib (voir 3.2). Comme son nom l'indique, il est constitué d'un atome d'azote (*nitrogen*) en substitution d'un atome de carbone, à proximité immédiate d'une lacune (*vacancy*, atome de carbone manquant). Il est orienté selon l'axe [1, 1, 1] de la maille diamant et il présente une symétrie trigonale C_{3v} (voir la Figure 3.1 (a)). Cette configuration peut être considérée comme un système pseudo-moléculaire isolé dans la matrice de diamant, dont la structure électronique est déterminée par la combinaison des orbitales non liées des atomes de carbone et de l'atome d'azote voisins de la lacune.

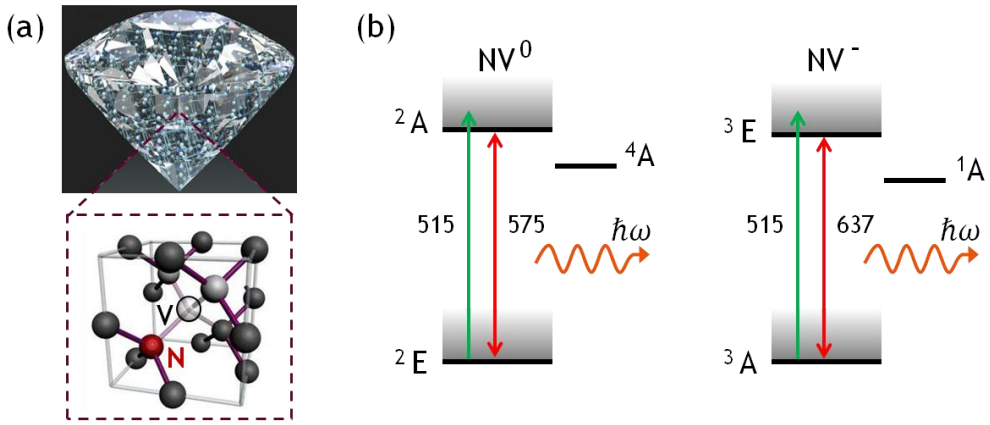


Figure 3.1 : (a) Le centre NV à l'intérieur de la maille du diamant. (b) Structure électronique des centres NV^0 (*11*) et NV^- (*12*). Les états électroniques discrets sont indiqués par des traits noirs et les bandes d'états vibroniques par un dégradé de gris. Les valeurs des transitions (excitation non résonante en vert et ZPL en rouge) sont exprimées en nanomètres.

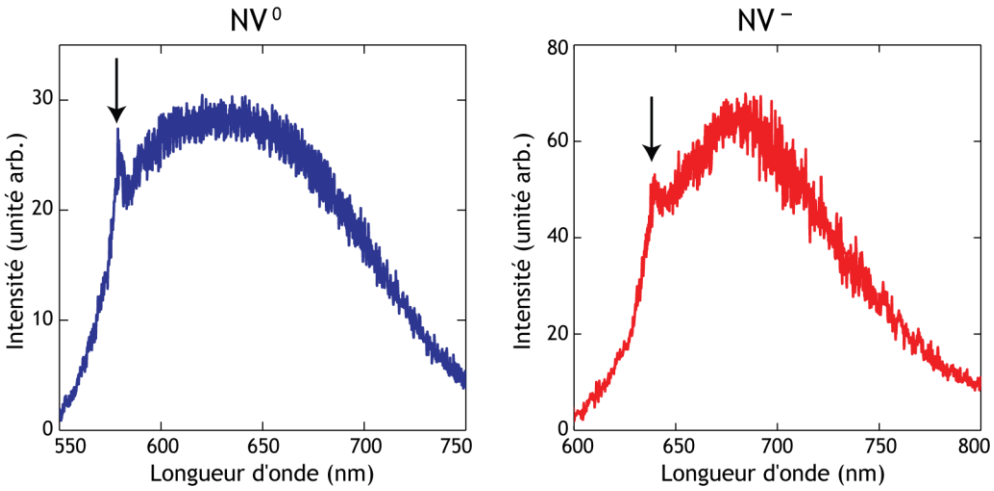


Figure 3.2 : Spectre d'émission des centres NV^0 et NV^-. Les flèches indiquent la ZPL de chaque spectre.

Ce centre peut exister sous deux états de charge : neutre (NV^0) ou négativement chargé (NV^-), modélisés par une molécule à 5 et 6 électrons respectivement. Suivant son état de charge, le centre présente une raie à zéro phonon (ZPL, *Zero phonon line*) à 575 nm (NV^0) ou 637 nm (NV^-). La structure des états électroniques des centres NV, surtout celle du NV^0 moins bien connue, est encore sujette à de nombreuses discussions. Elle est schématisée Figure 3.1 (b), d'après les références (*11*) et (*12*). Pour les deux types de centre, la luminescence résulte de la transition autorisée entre deux états de même symétrie ($^2A \rightarrow {}^2E$ pour NV^0 et $^3E \rightarrow {}^3A$ pour NV^-). La durée de vie de l'état excité est de l'ordre de 10 à 20 ns et l'efficacité quantique de cette transition est estimée entre 0.7 (*4*) et 1 (*2*). Des états métastables ont aussi été identifiés pour chaque centre (^4A et ^1A). Les transitions vers ces niveaux étant optiquement interdites, ils peuvent jouer le rôle d'états pièges (durée de vie de l'ordre de 300 ns pour ^1A dans les NV^- (*13*) et > 1 µs pour pour ^4A dans les NV^0 (*11*)). En plus des états électroniques discrets qui contribuent à la ZPL, il existe un continuum d'états excités vibroniques (états couplés électron-phonon).

Sous excitation non résonante ($\lambda < \lambda_{ZPL}$), le système passe de l'état fondamental à un état excité vibronique. Il relaxe ensuite quasi instantanément (quelques picosecondes) vers l'état excité électronique pur avant d'émettre un photon pour retourner dans son état fondamental. Ce très fort couplage aux phonons de la matrice de diamant est à l'origine du spectre très large des centres NV qui s'étale sur une centaine de nanomètres (Figure 3.2). Notons que même à basse température, la fluorescence dans la ZPL ne représente que quelques pourcents de l'ensemble de la lumière émise. Cette proportion peut être augmentée en couplant le centre avec une microcavité optique (*14*). Vu autrement cependant, ce fort couplage existant avec la matrice « protège » le centre de l'environnement et lui assure sa grande photostabilité.

Les centres NV peuvent être excités indifféremment entre 500 et 600 nm. L'excitation est de plus en plus efficace lorsqu'on se rapproche de la ZPL. Ainsi, les centres NV sont communément excités à 515 ou 532 nm. Dans les premières expériences que nous avons réalisées avec ce type d'émetteur, la longueur d'onde est fixée à 488 nm, ce qui permet d'exciter plus efficacement les centres NV^0. Nous l'avons par la suite modifiée (515 nm) pour obtenir une meilleure excitation des deux types de centres. La luminescence résultant de cette excitation est très intense et bien séparée de l'excitation.

3.1.2. Détection d'un nano-diamant contenant un centre unique

De par la nature de son processus d'émission, le centre NV dans le diamant ne peut pas émettre plus d'un photon à la fois. C'est une source de photons uniques. Ceci est prouvé par l'observation de dégroupement de photons sur la fonction d'autocorrélation de l'intensité émise (*2*). Lorsque plusieurs centres NV sont responsables de la fluorescence détectée, la fonction d'autocorrélation permet aussi d'en déterminer le nombre.

D'après l'équation (1.26), la probabilité de coïncidence au délai nul, $g^{(2)}(\tau = 0)$, est liée à N, le nombre de centres-émetteurs contribuant au signal par :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N} \tag{3.1}$$

Cette propriété est importante puisque c'est elle qui va nous permettre de repérer parmi les nano-diamants que nous observons ceux qui contiennent un centre NV unique.

REPÉRAGE

Les centres NV que nous utilisons pour la réalisation des sondes actives sont contenus dans des nanocristaux de diamant de taille moyenne 25 à 30 nm[22]. Pour permettre leur étude, les diamants en solution sont dispersés sur une lame de microscopie[23]. Une goutte de 5 µL de solution de diamants (préalablement agitée durant cinq à dix minutes avec une sonde de sonification) est déposée avec une micropipette sur une lamelle propre et l'échantillon est laissé à l'air pour qu'il sèche lentement. Une fois sec, l'échantillon est monté sur le microscope pour être imagé en microscopie confocale. La lumière collectée par l'objectif à immersion après interaction avec l'échantillon est filtrée afin d'éliminer complètement l'excitation. La faible concentration de la solution de départ assure une faible densité surfacique permettant d'observer des nano-diamants isolés.

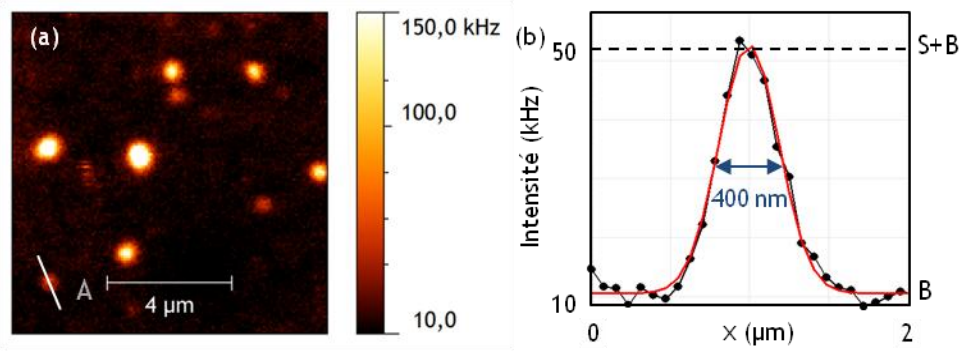


Figure 3.3 : (a) Image (10×10 µm², 128×128 pixels) en mode confocal en fluorescence (filtre passe-haut 578 nm) de nano-diamants dispersés sur une lame de verre. Excitation à 515 nm avec une puissance de 1 mW. (b) Coupe du signal lumineux collecté en chaque pixel pour le diamant A en bas à gauche de l'image (selon la ligne blanche).

[22] Pour le procédé de création des centres NV dans les nano-diamants voir au paragraphe suivant 3.2.
[23] Lames de microscopie en silice fondue n = 1.46 (fournisseur : EMS), ces lames ne présentent aucune fluorescence parasite contrairement aux lames en verre « classique » (n = 1.51).

La Figure 3.3 (a) présente une image typique obtenue avec le mode confocal sur des nano-diamants isolés dispersés sur une lame de silice fondue. Les nano-diamants apparaissent comme des tâches brillantes de 400 nm de diamètre environ (Figure 3.3 (b)). Avec une telle résolution, il est bien évidemment impossible de résoudre les centres NV de manière individuelle. La mesure de courbes de corrélation sur les différents objets permet d'identifier ceux qui contiennent des centres uniques. Notons tout de même que la technique de STED mentionnée au chapitre 2 permet de séparer clairement des centres NV uniques dans le diamant massif (*15*) (Figure 2.3). Pour identifier les centres uniques, on repère un diamant peu brillant que l'on place dans le faisceau d'excitation. Sa lumière de fluorescence est envoyée vers le corrélateur HBT pour mesurer la statistique de l'émission. Pendant toute la durée de l'acquisition, un programme Labview permet de compenser la dérive thermique en maintenant le diamant au centre du faisceau d'excitation.

MESURE DE LA FONCTION D'AUTOCORRÉLATION

La Figure 3.4 présente un exemple de courbe d'autocorrélation mesurée sur le diamant A de la Figure 3.3. On observe un creux dans la courbe correspondant au dégroupement de photons. Il est décalé de 110 ns par rapport à l'origine des temps à cause du délai électronique introduit sur une des branches du corrélateur, ce qui permet d'avoir accès à des délais « négatifs ». L'axe de gauche correspond à l'histogramme brut mesuré, l'axe de droite est associé à la fonction d'autocorrélation après corrections. En effet, le corrélateur HBT ne mesure pas directement une courbe d'autocorrélation. Il est nécessaire de normaliser et corriger l'histogramme brut $C_{12}(\tau)$ pour obtenir la fonction d'autocorrélation réelle du diamant considéré.

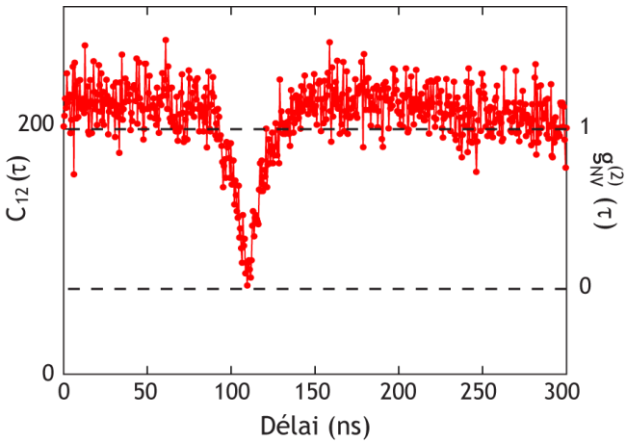


Figure 3.4 : Courbe d'autocorrélation d'un centre NV unique dans un nano-diamant (objet A Figure 3.3). Axe de gauche : valeurs pour l'histogramme brut. Axe de droite : valeurs pour l'histogramme corrigé (voir texte), c'est-à-dire la fonction d'autocorrélation réelle du centre.

Pour bien comprendre le lien entre ce qui est mesuré par le corrélateur HBT d'une part et la fonction d'autocorrélation d'autre part, il est nécessaire d'exprimer les probabilités intervenant dans la définition du $g^{(2)}(\tau)$ (1.23) en fonction des taux de comptage des deux APD qui composent le HBT :

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) = \frac{\frac{1}{T}\int_t \frac{dN_{12}(t+\tau,t)}{dt\,d\tau}\,dt}{\left(\frac{1}{T}\int_t \frac{dN_1(t)}{dt}dt\right)\left(\frac{1}{T}\int_t \frac{dN_2(t)}{dt}dt\right)} \tag{3.2}$$

où $dN_{12}(t+\tau,t)/dtd\tau$ est le taux de coïncidences au délai τ, c'est-à-dire le nombre de fois où pour un photon détecté au temps t sur l'APD 1, un photon est détecté au temps t+τ sur l'APD 2 rapporté à l'intervalle de détection de chaque photon.
$dN_i(t)/dt$ (i = 1, 2) est le taux de comptage sur de l'APD i. Comme on travaille en régime stationnaire, on a :

$$P(t) = \frac{1}{T}\int_t \frac{dN_i(t)}{dt}dt = R_i \tag{3.3}$$

c'est à dire un taux de comptage constant en régime stationnaire. De plus, pour des mesures d'autocorrélation, $R_1 \approx R_2 = R$.

À cause de la discrétisation en histogramme, l'expression (3.2) se réécrit sous la forme :

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) = \frac{\frac{1}{T}\sum W\frac{\delta N_{12}(t+\tau,t)}{W^2}}{R_1R_2} = \frac{C_{12}(\tau)}{TWR_1R_2} \tag{3.4}$$

où T est le temps total de la mesure et W correspond à la largeur temporelle d'un canal de l'histogramme.

Cette expression (3.4) fait apparaitre naturellement l'histogramme mesuré, $C_{12}(\tau)$, et permet de définir une normalisation pour obtenir la fonction d'autocorrélation expérimentale, $g_{exp}^{(2)}(\tau)$. Pour l'exemple de la Figure 3.4, R = 13.9 kHz, le temps d'intégration est de T = 2000 s et la taille d'un canal de l'histogramme de 512 ps, ce qui signifie que l'on a compté environ 195 évènements par canal.

La normalisation devrait permettre d'assurer que l'on a bien $g^{(2)}(\tau_\infty) = 1$, c'est-à-dire que le comportement de la source à grands τ tend vers celui d'une source poissonnienne pour laquelle les photons arrivent de manière aléatoire et sont uniformément répartis dans le temps. Cependant, lorsqu'on observe la courbe sur une plage τ étendue (voir Figure 3.5), on se rend compte que ce n'est pas le cas. La courbe décroit lorsque τ tend vers les grands temps.

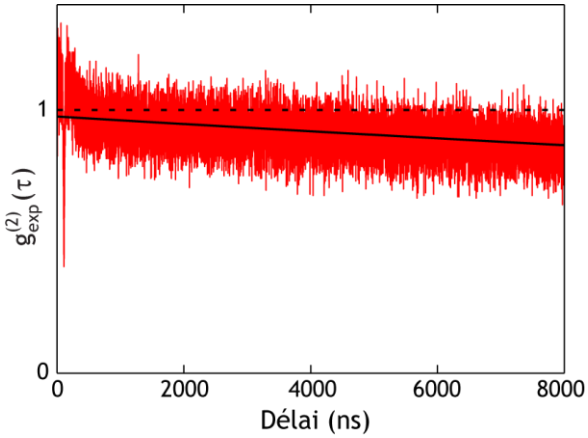


Figure 3.5 : Courbe d'autocorrélation identique à celle de la Figure 3.4 pour une échelle des délais plus longue. La courbe noire est la modélisation des données pour les délais longs : $f(\tau) = \exp(-R_1 \cdot \tau)$.

Pour comprendre cette décroissance, il faut se rendre compte que la courbe accessible expérimentalement avec un système « Start–Stop » comme le nôtre ne correspond pas exactement à la fonction d'autocorrélation telle qu'elle est définie théoriquement. En effet, la fonction d'autocorrélation est définie théoriquement par une probabilité $P(t+\tau|t)$ de détecter un photon à l'instant t + τ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant t mais sans présupposer du nombre de photons détectés entre t et t + τ. Au contraire, la seule probabilité à laquelle nous avons accès expérimentalement, c'est la probabilité $K(t+\tau|t)$ de détecter un photon à l'instant t + τ (« Stop ») sachant qu'un photon a été détecté à l'instant t (« Start ») *et* qu'aucun autre photon n'a été détecté entre temps. Avec un système « Start–Stop », si un photon est détecté à un instant t+τ' tel que 0<τ'<τ, alors un événement est ajouté dans le canal τ' et le compteur est remis à zéro. Ainsi, plus le délai τ est long, plus la valeur de $K(t+\tau|t)$ diminue et s'éloigne de celle de $P(t+\tau|t)$. L'importance du phénomène dépend du taux de comptage de l'APD « Start », R_1 car la probabilité de ne détecter aucun photon entre t et t+τ diminue avec τ R_1.

On peut montrer que, pour une source poissonnienne, $K(t+\tau|t)$ suit une décroissance exponentielle de la forme :

$$K(\tau|0) = R_1 \cdot e^{-R_1 \tau} \cdot \tag{3.5}$$

Comme le phénomène est stationnaire, on a pris t = 0 pour plus de simplicité.

Finalement, on peut définir le $g^{(2)}$ expérimental en fonction des probabilités K comme :

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{K(t+\tau,t)}{K(t)^2} = \frac{K(t+\tau\,|t)K(t)}{K(t)^2} = \frac{K(\tau|0)}{R_1} \tag{3.6}$$

Et puisque, quelque soit la source analysée, on retrouve aux délais longs le comportement d'une source poissonnienne, on peut en déduire le comportement de la fonction d'autocorrélation expérimentale pour $\tau \gg 1/R_1$:

$$g_{exp}^{(2)}(\tau) \sim e^{-R_1\tau} \tag{3.7}$$

Cette expression reproduit bien le comportement à grands τ observé Figure 3.5.

Pour les nano-diamants étudiés, R ~ 10–100 kHz. De plus, la partie de la courbe intéressante se situe autour de 110 ns, valeur réelle du délai zéro. On peut donc supposer assez justement que cette partie de la courbe n'est quasiment pas modifiée par le phénomène décrit ci-dessus. Malgré tout, une correction a été développée pour retrouver le $g^{(2)}$ réel et garantir une valeur à τ=110 ns non biaisée quelle que soit l'intensité du nano-diamant étudié.

Après normalisation et correction du comportement à grand temps, la courbe obtenue ne peut toujours pas être considérée comme la courbe propre du nano-diamant observé. En effet, comme pour toutes les mesures de fluorescence, il existe un bruit de fond, de statistique purement classique, dont il faut tenir compte pour connaitre la statistique propre de la source quantique. Nous avons vu au cours du chapitre 1 (1.3.1) que la présence d'une source thermique (bruit de fond) en plus d'une source quantique (centre(s) NV) modifie la fonction d'autocorrélation de la source quantique. Le lien entre les deux (1.30) dépend de l'intensité du signal par rapport au bruit. On rappelle qu'il peut s'écrire (voir équation (1.30)) :

$$g^{(2)}(\tau) = g_{S+B}^{(2)}(\tau) = \rho^2 \cdot g_S^{(2)}(\tau) + 1 - \rho^2 \tag{3.8}$$

avec ρ = S/(S+B) où S et B sont respectivement les valeurs du signal et du bruit qui peuvent être déterminées grâce à une coupe sur l'image confocale (Figure 3.3 (b)).

La prise en compte du bruit peut s'effectuer de deux manières :

- Soit l'histogramme est corrigé grâce à la formule (3.8) et on obtient alors la fonction d'autocorrélation de la source quantique seule (axe de droite de la Figure 3.4) modélisée par l'expression (1.26). On peut alors sans soucis en déduire le nombre de centres NV de l'objet étudié grâce à (3.1).
- Soit l'histogramme normalisé est modélisé par une expression déduite de l'expression (1.26) de la fonction d'autocorrélation pour N sources mais corrigée pour tenir compte du bruit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \frac{\rho^2}{N} e^{-\gamma\tau} \tag{3.9}$$

où $\gamma = r + 1/T$ avec r le taux de pompage et T la durée de vie de l'émetteur. Alors l'expression (3.1) utilisé pour déterminer le nombre de centres NV contenu dans le nano-diamant étudié est modifiée comme : $g^{(2)}(0) = 1 - \rho^2/N$.

REMARQUE SUR LE GROUPEMENT DE PHOTONS

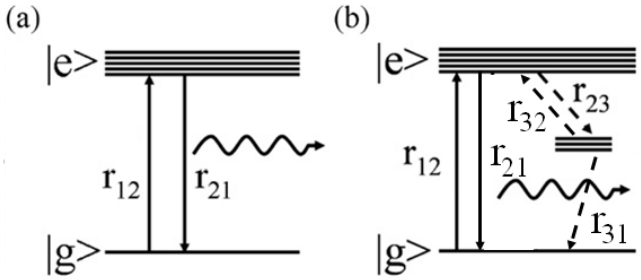


Figure 3.6 : Représentation schématique (a) d'un système à deux niveaux et (b) d'un système à trois niveaux. r_{ij} (i, j = 1, 2, 3) sont les taux de transition du niveau (i) vers le niveau (j). Tiré de (*4*).

Sur la courbe de la Figure 3.4, on note que la fonction $g_{NV}^{(2)}(\tau)$ dépasse 1 par endroits. Plus précisément, on observe une remontée de signal supérieure à 1 qui encadre le creux du dégroupement de photons. Cette remontée du signal traduit le fait que le centre NV n'est pas un système à deux niveaux parfait mais présente un niveau métastable qui piège l'électron (voir Figure 3.6).

Nous avons dit que le centre NV, comme la plupart des molécules ou des autres centres colorés, présente au moins un niveau métastable ou « état-étagère » entre le niveau fondamental |g⟩ et l'état excité |e⟩ responsable du groupement de photons ($g^{(2)}(\tau)$>1) observé lorsque le centre est excité au-dessus de sa puissance de saturation. À température ambiante, le couplage thermique entre l'état excité et l'état métastable est très fort donc cet état peut très facilement piéger le photon

excité. Comme sa durée de vie est plus longue que celle de l'état excité, cela crée une période « noire » (*dark state*) entre la détection de photons émis « normalement ». Alors le groupement de photon traduit le fait que le photon piégé va être émis avec un temps caractéristique fixe lié à la durée de vie de l'état métastable, autrement dit, il existe une probabilité de détection plus grande à un certain délai lié à l'émission du photon après son retour vers l'état excité.

Il est connu que le groupement de photons est bien visible pour les centres NV^- alors qu'il n'apparait pas pour les centres NV^0. Cela confirme la présence de l'état métastable pour le NV^-. Pour le NV^0, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer le fait que le groupement de photons n'est pas observé : soit il n'y a pas d'état métastable,[24] soit sa durée de vie est vraiment bien plus longue que celle de l'état excité et le phénomène n'est pas visible car il a lieu sur une échelle de temps trop longue.

Pour modéliser un système présentant du groupement de photons, l'expression (1.25) pour un système à deux niveaux est modifiée comme :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta e^{-\tau/T_1} - (\beta + 1)e^{-\tau/T_2} \qquad (3.10)$$

où β est un nombre négatif. Lorsque la puissance d'excitation n'est pas trop grande, on peut identifier T_1 à la durée de vie de l'état excité $(r_{21})^{-1}$. T_2 donne quant à lui une estimation de la durée de vie de l'état métastable mais le lien n'est pas direct.

Lorsque l'on suppose que l'efficacité quantique du centre NV est autour de 1, le taux de recombinaison non-radiatif r_{31} peut être négligé. On trouvera dans la référence (*16*) une discussion plus précise sur le groupement de photons et l'effet de la puissance d'excitation ainsi que les liens exacts entre les coefficients β, T_1 et T_2 et les taux r_{ij} lorsque r_{31} peut être négligé.

3.1.3. Photochromisme

Nous avons vu au paragraphe 3.1.1 que le centre NV peut exister dans deux états de charge : neutre (NV^0) ou négativement chargé (NV^-). Pour les matériaux à grande bande interdite, tel le diamant, l'état de charge d'un défaut dépend principalement de la présence d'autres impuretés (donneurs et accepteurs d'électrons) à proximité du défaut. Dans le diamant de type Ib,[25] les atomes d'azote isolés constituent les principaux donneurs d'électrons. C'est pourquoi il est largement admis que

[24] Cela serait en contradiction avec des expériences menées par d'autres moyens qui détectent bien la présence d'un état métastable (*11*).

[25] La classification du diamant est basée sur la concentration en impuretés d'azote. En particulier, le type I correspond aux diamants riches en azote. Le type Ib caractérise les diamants synthétiques où les atomes d'azote sont en substitution au carbone contrairement au type Ia, où les atomes d'azote forment des agrégats dans la matrice, qui représente la majorité du diamant naturel.

l'électron supplémentaire du centre NV^- provient d'un atome d'azote isolé situé à proximité du NV. Si aucun donneur n'est disponible, le centre est observé dans son état neutre. Cependant, cet état de charge n'est pas forcément figé et peut être affecté par les conditions expérimentales. En particulier, sous illumination lumineuse, le transfert photoinduit d'un électron peut parfois changer l'état de charge du centre NV. Ce phénomène, connu sous le nom de *photochromisme*, a été étudié pour des centres NV à la fois dans le diamant massif ou dans les nanocristaux, tout d'abord pour des ensembles de centres (*17*) puis pour des centres uniques (*18*) (*19*). Nous l'avons aussi observé dans les nano-diamants que nous utilisons (solution 2, voir 3.2). Les résultats de cette observation sont présentés et discutés ci-dessous.

PHOTOCHROMISME D'UN CENTRE UNIQUE

Le photochromisme a été étudié sur un centre unique dans un nano-diamant en microscopie confocale avec une puissance d'excitation à 515 nm de 1 mW. Le spectre du centre étudié est présenté Figure 3.7 (a). Il est caractéristique d'un centre soumis au photochromisme puisqu'on retrouve les ZPL correspondant aux deux états de charge. Deux courbes d'autocorrélation ont ensuite été enregistrées dans deux bandes spectrales différentes. La première (Figure 3.7 (b)) est mesurée entre 672 et 712 nm (filtre 1), c'est-à-dire autour du maximum de l'émission des NV^-. La seconde (Figure 3.7 (c)) est mesurée entre 572 et 642 nm (filtre 2), c'est-à-dire dans la bande d'émission du NV^0 ainsi que dans la ZPL du NV^-. Ces deux courbes permettent de mettre en évidence un comportement de centre unique.

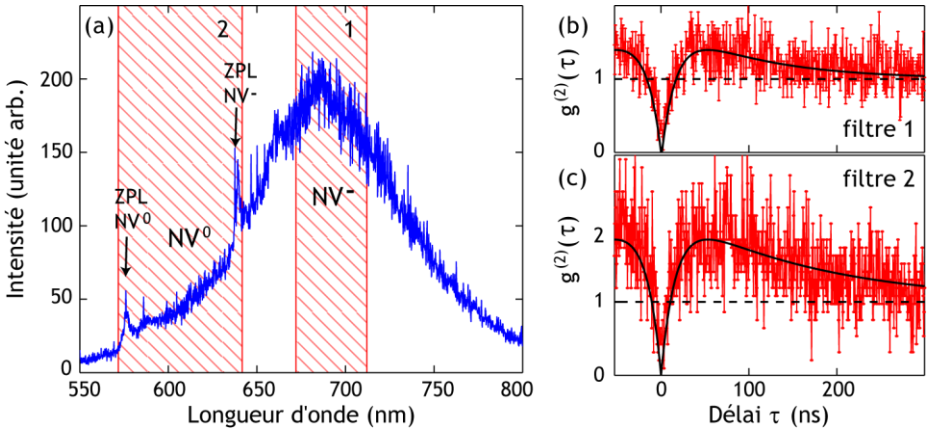


Figure 3.7 : Étude du photochromisme sur un centre unique ($\mathcal{P}_{exc}$ = 1 mW, λ = 515 nm). (a) Spectre d'émission. On a indiqué la bande passante des deux filtres utilisés dans la suite. (b) Fonction d'autocorrélation mesurée dans la bande d'émission du NV^- (filtre 1). (c) Fonction d'autocorrélation mesurée dans une bande spectrale couvrant à la fois l'émission du NV^0 et la ZPL du NV^- (filtre 2). Chaque courbe a été préalablement normalisée et corrigée du bruit de fond (ρ = 0.9). La modélisation des courbes (lignes noires) a été effectuée avec l'expression (3.10).

En ne tenant compte que de la courbe (b), présentant la statistique de l'émission du centre NV^- seul, on pourrait supposer que la fluorescence collectée pour le spectre (a) est en réalité celle de deux centres de charge différente contenus dans un même nano-diamant. Cependant, si tel était le cas, les deux centres seraient indépendants et aucune corrélation ne devrait exister entre les photons provenant de centres différents. Alors, en collectant l'ensemble de la fluorescence, on s'attendrait à retrouver l'émission de deux sources à un photon décorrélées, ce qui devrait se traduire par $g^{(2)}(0) = 1/2$. Or, la courbe (c), mesurée dans une bande spectrale couvrant l'émission du centre neutre plus une fraction (ZPL) de celle du centre négatif, montre clairement du dégroupement de photons avec $g^{(2)}(\tau) = 0$. De plus, la présence de groupement de photons confirme bien que l'on mesure la double contribution NV^0 et NV^-. Le fait d'obtenir une anticorrélation parfaite à $\tau = 0$ signifie que les photons émis par chaque état de charge sont corrélés, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une unique source à un photon. Ainsi, on peut conclure sans ambigüité que les deux états de charge visibles sur le spectre (a) coexistent au sein d'un même centre NV. L'excitation lumineuse continue auquel est soumis ce centre entraine une bascule continue entre ses deux états de charge.

Le photochromisme de ce centre nous permet aussi de tester une mesure de corrélation croisée de l'intensité des deux bandes de fluorescence 1 et 2. Pour ce faire, les filtres 1 et 2, utilisés précédemment sont placés chacun sur un bras du corrélateur. Ainsi, l'APD « Start » reçoit uniquement les photons de la bande spectrale 2, et l'APD « Stop » uniquement ceux de la bande 1. La courbe obtenue avec ce filtrage est tracée Figure 3.8. On retrouve, comme pour les courbes précédentes (Figure 3.7 (b) et (c)), $g^{(2)}(0) \approx 0$. Par contre, cette nouvelle courbe ne montre plus de groupement de photons. La raison de cette disparition n'est pas encore très claire.

La corrélation croisée mesure la probabilité de détecter un photon émis dans la bande du NV^- (bande 1) lorsqu'un photon de la bande spectrale 2 a été détecté à l'instant initial. Comme la bande spectrale 2 contient juste une légère fraction d'émission NV^-, on peut supposer en première approximation que le photon collecté à l'instant initial est un photon NV^0. Ainsi, la corrélation croisée mesure la probabilité de détecter un photon NV^- alors que le centre a changé d'état de charge entre l'instant initial et l'instant de détection. Cela semble supposer que l'on a accès de cette manière à la dynamique de changement d'état. Une hypothèse pour expliquer le fait qu'aucun groupement n'est observé est que la structure finale de l'état NV^- (états fondamental, excité et métastable) n'est pas encore complètement établie au bout de quelques centaines de nanosecondes. En particulier, l'état métastable n'existe pas encore ou en tout cas, il ne peut pas être peuplé.

Ces résultats préliminaires nécessitent d'être complétés par d'autres expériences pour acquérir une meilleure compréhension du phénomène. Par exemple, en inversant le rôle du « Start » et du « Stop » ou en testant les corrélations entre d'autres bandes spectrales.

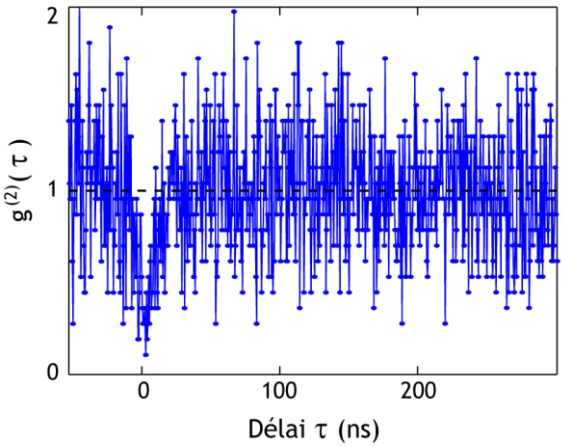


Figure 3.8 : Courbe de corrélation croisée entre la fluorescence collectée dans les bandes 1 et 2 (voir Figure 3.7 (a)). La courbe est normalisée et corrigée du bruit de fond. On observe une anticorrélation à $\tau = 0$ mais pas de groupement de photons.

INFLUENCE DE LA PUISSANCE D'EXCITATION

Un autre phénomène que nous avons observé dans les nano-diamants que nous utilisons est que l'état de charge dépend de la puissance d'excitation.

L'influence de la puissance d'excitation a déjà été observée dans d'autres études. Par exemple, Gaebel *et al.* (*18*) présentent une étude résolue en temps du photochromisme d'un centre unique qui montre qu'une irradiation intense à 514 nm transforme le centre de NV^0 vers NV^-. Le défaut relaxe vers l'état neutre lorsque l'excitation est coupée. Au contraire, Dumeige *et al.* (*19*) rapportent une transformation inverse (NV^- vers NV^0) sous illumination femtoseconde à 532 nm. Sous excitation continue, il est aussi possible d'observer la conversion d'un état à l'autre en variant la puissance d'excitation (*20*). Cependant, cette étude, tout comme ce que nous avons pu observer, montre que cette dépendance en puissance est très variable.

Dans les nano-diamants que nous utilisons, il est possible de passer d'un centre purement NV^0 à basse puissance à un centre purement NV^- à forte puissance. Si on diminue de nouveau la puissance, le centre reste dans l'état NV^-. Il est nécessaire de couper l'excitation et de laisser le centre relaxer plusieurs heures avant de retrouver l'état NV^0. Ce comportement est différent de celui rapporté au paragraphe précédent et est observé sur des diamants ne présentant pas la double contribution NV^0/NV^- en même temps.

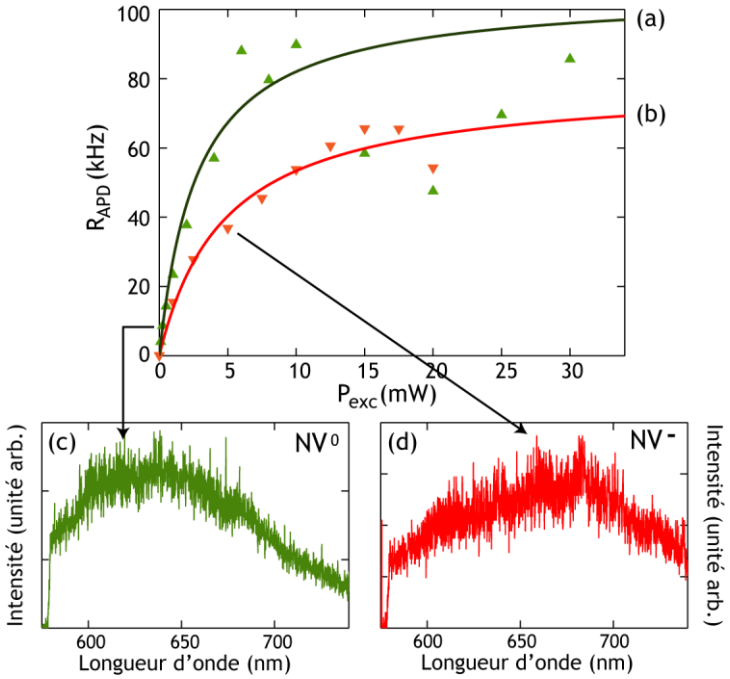


Figure 3.9 : Étude du photochromisme en fonction de la puissance d'excitation à 515 nm. Les marqueurs verts (respectivement rouges) correspondent aux taux de comptage mesurés par l'APD en augmentant (respectivement diminuant) la puissance incidente. Les données sont modélisées par la courbe (a) (respectivement (b)). Pour la courbe (a), les points à 15, 20 et 25 mW ne sont pas pris en compte. On a tracé en (c) le spectre pour une puissance de 1 mW, sans avoir dépassé cette puissance entre le début de l'illumination et la mesure de spectre. Le spectre (d) au contraire a été acquis avec une puissance de 5 mW après avoir illuminé le centre avec 20 mW pendant quelques minutes.

Le passage de l'état NV^0 vers l'état NV^- se traduit par une modification de spectre mais aussi par une diminution de l'intensité de la fluorescence.[26] Un tel comportement est illustré par la Figure 3.9. Au début de l'expérience, le centre se trouve dans l'état de charge NV^0 comme cela peut être vérifié sur le spectre (c). La puissance vaut 1 mW et elle n'a pas été dépassée entre le début de l'illumination et la mesure de spectre. Ensuite, la puissance est augmentée graduellement et vers 15–20 mW, on observe que la fluorescence diminue, ce qui laisse supposer que le centre change d'état de charge. En diminuant la puissance de nouveau, on ne récupère pas l'état précédent puisqu'un spectre à 5 mW (d) confirme l'état NV^- du centre. Le changement d'état modifie le comportement à saturation (courbes (a) et (b)) : pour l'état NV^0, la puissance de saturation est plus faible et le taux d'émission à saturation plus élevé que pour l'état NV^-.

[26] À cause de l'état métastable qui piège l'électron et augmente ainsi la durée de vie effective.

Cette étude présente une tendance que l'on a pu observer sur les nano-diamants de la solution 2. La puissance nécessaire pour transformer l'état de charge du centre peut varier énormément (de quelques milliwatts à une puissance supérieure à 30 mW). Elle permet de fixer des conditions expérimentales optimales pour ne pas être gêné par ce phénomène de photochromisme. On choisit une puissance de travail autour de 1 mW (inférieure à la puissance de saturation) en confocal en faisant en sorte de ne jamais illuminer les diamants avec plus de 5 mW. Avec 1 mW d'excitation, certains centres apparaissent purement NV^0 ou purement NV^-. Pour ceux qui présentent malgré tout une double contribution NV^0/NV^- (comme celui de la Figure 3.7), on peut supposer que leur puissance de saturation est proche de 1 mW. Tant que le passage d'un état de charge à l'autre ne modifie pas les caractéristiques de spectre et de taux de fluorescence au cours du temps, il est possible de l'utiliser.

Finalement, une hypothèse avancée pour expliquer le photochromisme est la photoionisation des donneurs-azote isolés par la lumière (*18*). La répartition aléatoire de ces atomes d'azote peut expliquer la grande variété des comportements de photochromisme observés. Notons que l'état de charge « originel » du centre, c'est-à-dire quand le photochromisme n'intervient pas, peut être favorisé lors de la fabrication des nano-diamants (*21*) ou en cours d'expérience en modifiant l'énergie de Fermi grâce à une solution électrolytique entourant les centres NV (*22*).

3.2. Création des centres NV dans les nano-diamants

Les centres NV peuvent se former de manière naturelle mais il existe des méthodes efficaces pour les créer artificiellement à partir de diamant de type Ib.

Dans le diamant massif, ils peuvent être créés par irradiation électronique suivie d'un recuit sous vide. Suivant la dose d'irradiation, il est possible de contrôler la densité de défauts (*23*). Les techniques modernes d'implantation ionique permettent un contrôle encore plus précis du lieu d'implantation du NV (*1*) (*4*). Cependant, à cause de l'indice optique très élevé du diamant, l'efficacité de collection de la fluorescence des centres NV reste faible dans le massif et il est parfois nécessaire de recourir à une gravure du diamant par FIB pour former une lentille à immersion solide (SIL, *solid immersion lens* (*6*)) afin d'augmenter l'efficacité de collection. Dans des nanocristaux de diamant par contre, l'indice de réfraction élevé n'est plus un problème du fait de la taille sub-longueur d'onde de la matrice.

Les nanocristaux de diamant utilisés au cours de ma thèse proviennent de deux collaborations successives avec François Treussard et Jean-François Roch du LPQM (Laboratoire de photonique quantique et moléculaire, ENS Cachan)

[solution 1] puis avec Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin du laboratoire PMC (Physique de la matière condensée, École Polytechnique) [solution 2].

Dans les deux cas, la matière première utilisée est une poudre commerciale de nano-diamants monocristallins[27] obtenue par broyage de cristaux de diamant synthétique HPHT de type Ib à forte concentration en azote ([N] ≈ 100 à 200 ppm). Avant traitement, une faible proportion des nanocristaux (2 à 5%) contient déjà des centres NV (*24*). La formation artificielle des centres NV est réalisée par irradiation puis recuit à haute température.
L'irradiation des particules par un faisceau de protons [28] (solution 1) ou d'électrons[29] (solution 2) permet de créer des lacunes dans la matrice de diamant. Le recuit sous vide (800°C, 2h) active la migration des lacunes, piégées ensuite par les impuretés d'azote du cristal, ce qui assure la formation de défauts NV stables. Un post-traitement à l'acide suivi de multiples rinçages à l'eau distillée permettent d'obtenir une suspension aqueuse colloïdale stable de nano-diamants.
Pour la solution 1, l'acide utilisé est un mélange H_2SO_4 : HNO_3 en proportion 9:1 (*25*). Pour la solution 2, les diamants sont nettoyés avec une solution d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (H2SO4 : H2O2, proportion 3:1) (*24*). Normalement, le traitement à l'acide permet aussi de purifier l'état de surface des nano-diamants en éliminant en particulier la couche de surface graphitisée, formée lors de l'irradiation. Cependant, ce traitement n'est pas entièrement suffisant. Un recuit supplémentaire à 550°C dans l'air est effectué sur l'échantillon 2, qui entraîne l'oxydation des liaisons carbone hybridées sp^2 (graphite, matériau carboné désordonné) pour former des liaisons sp^3 (diamant). Cette oxydation supprime la couche de graphite et a pour conséquence d'augmenter l'efficacité de la luminescence des centres uniques, de diminuer la taille de diamants (27 nm après traitement au lieu de 35) et de favoriser la création de centres négativement chargés (*21*).

Les nano-diamants obtenus ont une taille inférieure à 35 nm. Au cause du traitement à l'acide, ils présentent en surface des groupes carboxyliques (COOH), ce qui participe à la stabilité des particules en solution et évite la formation d'agrégats de nano-diamants. Nous verrons que ces groupes chargés négativement permettent aussi de faciliter l'accroche des diamants en bout de pointe SNOM. La caractérisation réalisée par Aurélien Cuche et Yannick Sonnefraud sur l'échantillon 1 montre qu'environ 30% des particules contiennent des centres NV (*26*). Pour l'échantillon 2, ce pourcentage monte à 65% (*24*). La majorité des diamants luminescents contient plus d'un centre NV d'où la nécessité du montage HBT pour déterminer le nombre de centres de chaque nano-diamant.

[27] SYP 0.05 (particules de taille inférieure à 50 nm) Van Moppes SA, Geneva.
[28] Énergie : 2.4 MeV, dose : $5{\cdot}10^{16}$ H^+/cm^2, accélérateur Van de Graaff du CEMHTI (Orléans), Thierry Sauvage.
[29] Énergie : 13.9 MeV pendant 20 min, accélérateur d'électrons SAPHIR CEA/LIST (Saclay).

3.3. Utilisation des centres NV en sonde active

3.3.1. Méthode d'accroche *in situ* d'un nano-diamant unique

La première utilisation des centres NV en sonde active a été réalisée en 2001 par V. Sandoghdar *et al.* (*27*). La taille du cristal-hôte restait cependant bien supérieure aux tailles disponibles actuellement. La méthode de réalisation d'une sonde active sur notre dispositif a été mise au point par Aurélien Cuche (*25*). La minutie nécessaire à la manipulation d'objets de si petite taille impose de travailler directement avec les outils du SNOM pour avoir un contrôle ultra-précis du positionnement relatif pointe/échantillon.

L'accroche contrôlée d'un nano-diamant unique est réalisée avec une pointe diélectrique non métallisée grâce à l'interaction avec un polymère couvrant l'apex de la pointe. Le procédé de base est présenté dans la référence (*28*) pour un nano-diamant de la solution 1 et une excitation à 488 nm. J'ai pu vérifier par la suite que la méthode fonctionne toujours pour les cristaux de la solution 2 et une longueur d'onde d'excitation de 515 nm. On peut aussi utiliser indifféremment un objectif à air ou à immersion. La technique se résume en quatre étapes : (1) repérage du nano-diamant, (2) dépôt du polymère sur la pointe, (3) approche et enfin (4) accroche.

REPÉRAGE DU DIAMANT

La méthode d'accroche est intéressante car elle permet de présélectionner le nano-diamant que l'on souhaite accrocher en bout de pointe. L'obligation de travailler directement dans le microscope est mise à profit pour réaliser une caractérisation préalable des nano-diamants en utilisant le mode confocal (voir paragraphe 3.1.2).

Une fois qu'un diamant intéressant (c'est-à-dire contenant un seul centre ou un nombre réduit de centres) est identifié, on passe en SNOM. Notre dispositif permet de mettre en place et approcher la pointe sans toucher aux réglages effectués en mode confocal. Ainsi, la position du diamant choisi pour l'accroche ne change pas et il est très facile de le retrouver une fois la pointe en place.

PRÉPARATION DE LA POINTE ET APPROCHE

On utilise pour la fabrication des sondes actives des pointes diélectriques non métallisées amincies par attaque chimique. Pour faciliter l'accroche, le bout de la pointe est recouvert d'un polymère chargé positivement, la poly-l-lysine. Pour enduire la pointe de polymère, on la trempe directement (sur quelques centaines de microns) dans un flacon contenant la solution de polymère commerciale (voir Figure 3.10). Après une quinzaine de minutes, la pointe est rétractée à l'aide d'un moteur micrométrique à une vitesse inférieure à 100 $\mu m.s^{-1}$. Cela permet de

s'assurer que la pointe est bien couverte de polymère jusqu'à son extrémité (rayon de courbure inférieur à 30 nm).

Une fois que la pointe a été couverte de polymère, elle peut être montée dans le microscope et approchée suivant la méthode décrite au paragraphe 2.2.3.

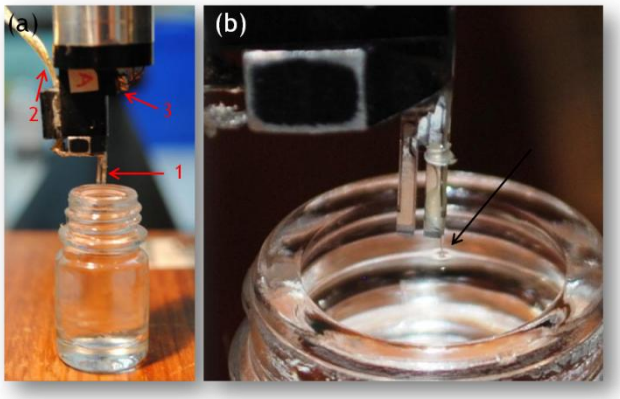


Figure 3.10 : Présentation de la méthode utilisée pour enduire la pointe de polymère. (a) On distingue sur cette image, 1 le diapason sur lequel est collée la pointe (non visible), 2 les fils permettant de récupérer le signal électrique des électrodes du diapason et 3 le *dither* et ses contacts électriques (amenée de l'excitation). Le flacon contient le polymère. (b) Zoom au niveau de la surface de la solution. La pointe trempe dans le polymère. On utilise le ménisque formé par le liquide le long de la pointe, que l'on voit très nettement, pour repérer l'instant où la pointe touche la surface.

ACCROCHE

L'imagerie réalisée en confocal avant l'approche de la pointe permet de choisir précisément la zone d'« atterrissage » : on fait en sorte que cette zone soit libre de tout diamant mais à proximité du diamant que l'on souhaite accrocher. Il est aussi possible d'acquérir une image en illuminant l'échantillon avec la pointe située un micron au-dessus de la surface. La résolution et le contraste ne sont pas très bons mais on peut ainsi vérifier l'alignement pointe/objectif.

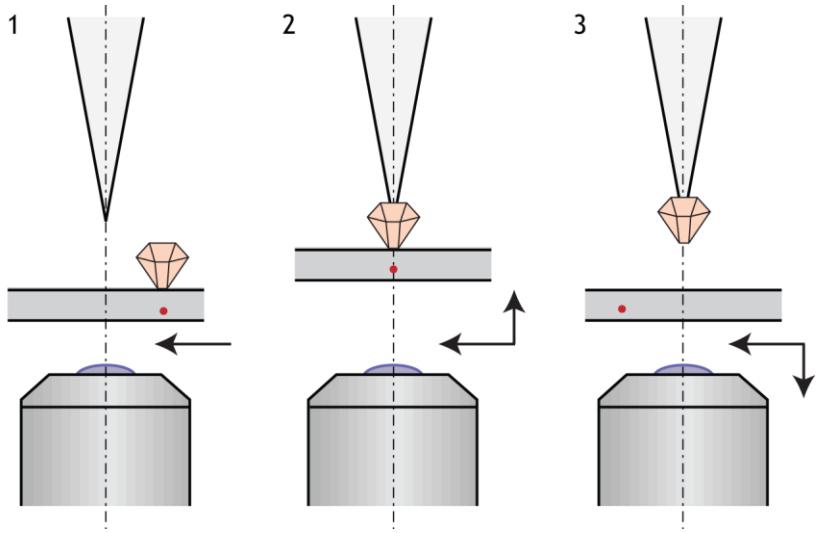


Figure 3.11 : Principe de fabrication des pointes actives à base d'un nano-diamant contenant un nombre réduit de centres NV.
⋆ 1 : Balayage horizontal de l'échantillon (de droite à gauche). La pointe recouverte de poly-l-lysine est maintenue en asservissement 50 nm au-dessus de la surface.
⋆ 2 : Réduction de l'altitude de balayage à 10-20 nm lorsque la pointe passe au-dessus de l'objet à accrocher (désigné par un point marquant sa position sur l'échantillon).
⋆ 3 : Le diamant est collé en bout de pointe grâce à l'interaction avec le polymère. La distance est réaugmentée, le balayage horizontal continue.

L'étape d'accroche proprement dite est présentée Figure 3.11. Une fois la pointe en asservissement, on commence le balayage (X, Y) de l'échantillon en maintenant une distance pointe/surface assez grande, de l'ordre de 50 nm[30] (1). On s'assure ainsi qu'aucun objet n'est collé de manière incontrôlée. Lorsque la pointe passe sur le diamant intéressant, la distance d'asservissement est réduite jusqu'à 10-20 nm (2). Ceci est effectué en augmentant la valeur de consigne de la boucle de rétroaction (boucle n°2, voir 2.2.3). En diminuant la distance pointe/surface, on permet l'interaction entre le polymère de la pointe et le nano-diamant à accrocher. Comme la poly-l-lysine est un polymère positivement chargé alors que la surface des diamants porte une charge essentiellement négative due aux groupes carboxyles (COOH ou COO^-), l'interaction électrostatique polymère/diamant facilite l'accroche (par rapport à une pointe sans polymère par exemple) et lui assure une grande longévité (plusieurs jours). Une fois le diamant piégé en bout de pointe, la distance est réaugmentée pour terminer l'image (3).

[30] En fonctionnement normal, cette distance vaut entre 10 et 20 nm.

La Figure 3.12 présente un exemple d'accroche. Le diamant sélectionné pour la sonde active est situé sur la droite de l'image. Son accroche en bout de pointe se traduit par une hausse du signal de fluorescence qui persiste sur toute la fin de l'image (flèche image (b)). En effet, une fois le diamant attaché à l'extrémité de la pointe, sa fluorescence contribue au signal de fond mesuré en chaque pixel. Cette brusque augmentation de signal est caractéristique de l'accroche. Sur la gauche de l'image topographique (a), on remarque la présence d'un amas de nano-diamants. La grande distance d'asservissement choisie pour finir l'image assure que ces objets ne seront pas capturés par la pointe lorsqu'elle passera à leur verticale. Cela est vérifié sur l'image optique : les nano-diamants apparaissent comme une tâche brillante sur la gauche de l'image mais aucun saut brusque du signal de fond synonyme d'une accroche n'est visible.

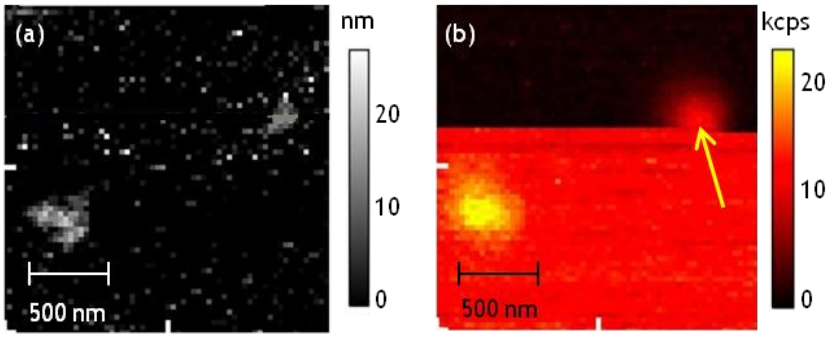


Figure 3.12 : Images (2 µm², 64×64 pixels) de l'accroche d'un nano-diamant contenant un centre NV unique en bout d'une pointe SNOM recouverte de poly-l-lysine. Le balayage est effectué de droite à gauche et de haut en bas. (a) Topographie. (b) Image optique en fluorescence. Excitation à 488 nm ($\mathcal{P}_{inj}$ = 120 µW), filtrage dans la bande d'émission du centre NV^0 (passe-bande 607±35 nm). Le temps d'intégration par pixel est fixé à 80 ms et la vitesse de scan est de 1 µm.s^{-1}. La flèche dans l'image (b) marque la position de la pointe lors de l'accroche. Tiré de (*28*).

Notons tout de même que suivant les accroches, le signal obtenu pour la sonde active n'est pas toujours exactement égal au signal de fluorescence du diamant posé sur la surface. En effet, la technique ne permet pas de contrôler l'orientation des dipôles d'émission lors de l'accroche. Elle peut donc changer légèrement. De plus, et c'est valable surtout lorsque l'on travaille avec l'objectif à immersion, le fait de changer la distance entre l'émetteur et le substrat modifie la proportion de signal émis dans le substrat et collecté ensuite par l'objectif.

Il est assez difficile de donner une estimation du taux de réussite de cette méthode. Soit l'accroche marche du premier coup, soit, même après de nombreuses tentatives, le diamant ne s'accrochera pas. Il faut parfois tester deux à trois diamants pour réussir l'accroche mais pour chaque pointe montée dans le

microscope, on réussit à fabriquer une sonde active. Il est aussi possible par cette méthode de fabriquer des sondes actives à base d'un nombre arbitraire de nano-diamants en réalisant un balayage à hauteur constante faible (≈ 20 nm) sur une zone contenant plusieurs objets (voir par exemple (*29*) (*30*)). Une autre méthode est de ne pas utiliser de polymère (*31*). Dans ce cas, la liaison n'est pas aussi stable mais la manipulation est simplifiée.

Notons pour terminer ce paragraphe que le choix de la longueur d'onde d'excitation n'est pas anodin mais résulte d'un compromis entre l'efficacité d'excitation des centres NV et le taux de signal parasite généré par le laser lorsqu'il est injecté dans la pointe (2.2.1). À 532 nm (longueur d'onde utilisée généralement pour exciter les centres NV), ce signal parasite nous aveugle complètement et nous empêche de réaliser des accroches dans ces conditions. À 515 nm, l'utilisation d'un filtrage correct (filtre passe-haut à 578 nm) permet de réaliser de bonnes accroches en bénéficiant d'une excitation du centre NV plus efficace qu'à 488 nm, longueur d'onde utilisée dans un premier temps.

3.3.2. Caractérisation de la sonde active à photons uniques

Le fait qu'un diamant est accroché en bout de pointe est confirmé par une mesure de spectre du signal en bout de pointe. Cette vérification peut être réalisée avec la pointe éloignée de la surface de l'échantillon d'au moins un micron et l'objectif focalisé sur le bout de la pointe. Cela permet de collecter uniquement le signal émis par la pointe en s'affranchissant de tout signal provenant de la surface. Cependant, pour collecter plus de signal on peut aussi enregistrer ce signal en asservissement au-dessus d'une région de l'échantillon sans diamants.

Le spectre mesuré pour la sonde active fabriquée Figure 3.12 est reproduit sur la Figure 3.13 (a). Un centre NV^0 au moins est présent en bout de pointe. Au cours de cette accroche, le nombre de centres contenu dans le diamant n'a pas été déterminé avant qu'il soit attaché sur la pointe. Pour vérifier qu'il s'agit d'un centre unique, la lumière émise par la pointe est dirigée vers le corrélateur HBT pour acquérir un histogramme des corrélations. Après normalisation et correction du bruit (ρ = 0.8), on obtient la fonction d'autocorrélation de la lumière émise par la sonde (Figure 3.13 (b)). La valeur obtenue pour $\tau = 0$ est bien inférieure à 0.5 ($g^{(2)}(\tau) \approx 0.1$), ce qui confirme sans ambigüité la présence d'un seul centre NV^0 en bout de pointe. L'ajustement des données expérimentales utilise l'expression de la fonction d'autocorrélation pour un système à deux niveaux (1.25) pour lequel le taux de pompage peut être négligé[31] soit, $g^{(2)}(\tau) = 1 - \exp(-\tau/T)$ avec T ≈ 9 ns.

[31] Voir discussion (*28*)–Appendix B, taux de pompage $r \approx 0.001$ ns^{-1}.

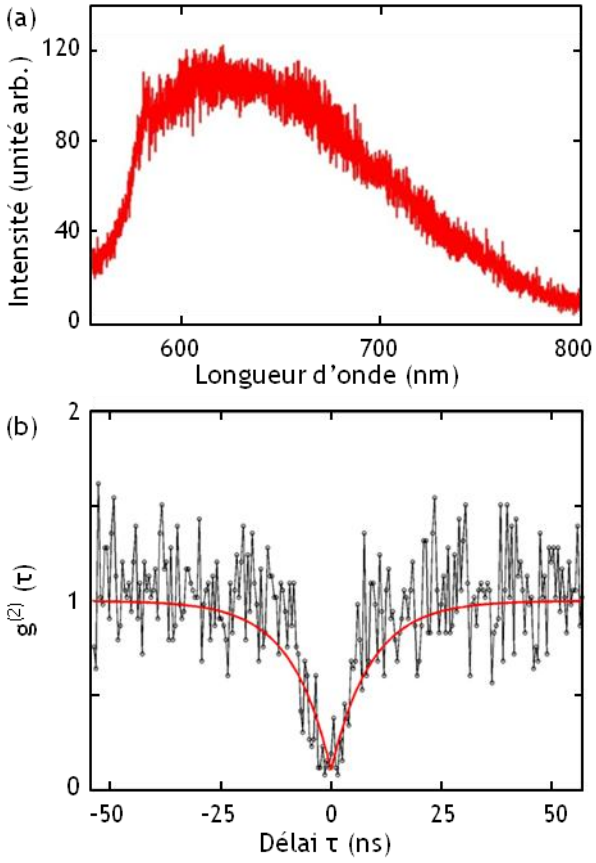


Figure 3.13 : (a) Spectre de la lumière émise par la sonde active dont la fabrication est présentée Figure 3.12. On retrouve l'émission d'un centre NV^0 avec une ZPL à 575 nm. Excitation à 488 nm et filtrage passe-haut à 532 nm. (b) Fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$ pour la même pointe confirmant la présence d'un centre unique en bout de pointe. La courbe rouge est une modélisation des données expérimentales. Tiré de (*28*).

IMAGERIE SNOM ET RÉSOLUTION

Il est bien évidemment possible de manipuler des centres NV uniques en utilisant d'autres techniques que la nôtre, par exemple grâce à une pointe AFM utilisée en mode *tapping* qui peut pousser un nanocristal d'un point à un autre (*32*) mais cette technique ne permet pas de balayer la surface avec le défaut sélectionné. Seuls quelques cas peuvent être examinés. Au contraire, notre sonde active permet à la fois le positionnement précis de l'émetteur mais aussi l'acquisition en SNOM d'images complètes. En cela, elle se rapproche de systèmes sur lesquels le nano-diamant est collé en bout de pointe AFM par exemple (*33*). Lorsque le système est associé à un microscope optique, le diamant peut alors être balayé au-dessus de la surface et sa fluorescence collectée en chaque point.

Afin de tester la résolution de la sonde active ainsi fabriquée, on utilise un échantillon-test, le même qui nous servira ensuite pour le test des pointes à base de YAG:Ce reprises au FIB (voir 5.2). Il est constitué de lignes droites ou paraboliques en chrome de 250 nm de largeur et 40 nm d'épaisseur lithographiées sur une surface transparente en silice fondue. L'écart entre les lignes et les paraboles de chaque motif décroit régulièrement entre 150 et 50 nm. Le chrome a été préféré à l'or ou l'argent pour cette expérience de principe afin de ne pas être gêné par la fluorescence intrinsèque du métal et aussi pour éviter tout effet plasmonique. Ceux-ci seront étudiés dans un second temps.

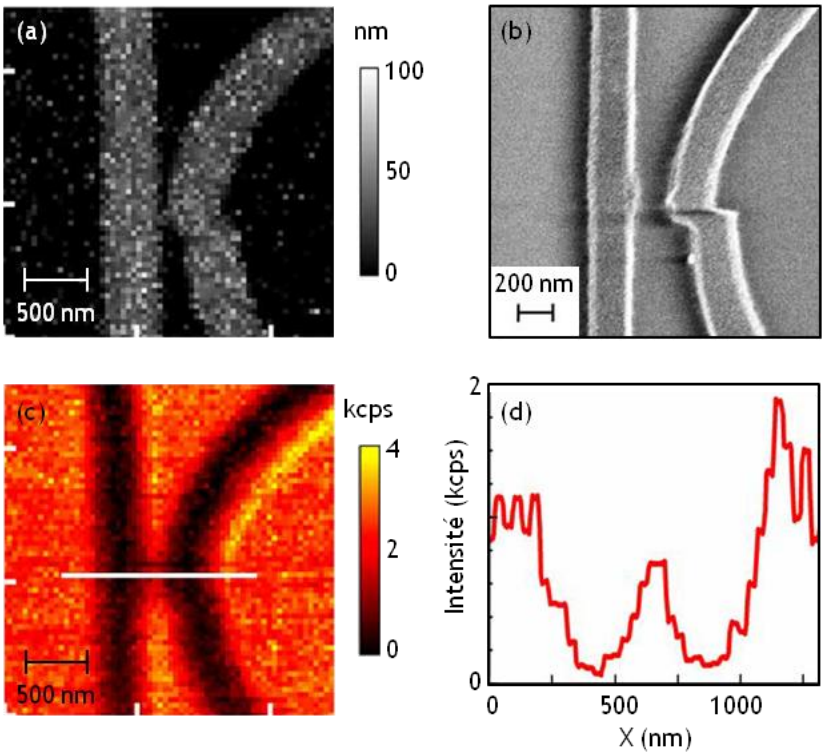


Figure 3.14 : Imagerie SNOM obtenue avec la sonde active présentée précédemment : (a) Topographie. (c) Cartographie optique du signal de fluorescence en transmission, filtré dans la bande d'émission du NV^0 (passe-bande 607 ± 35 nm). Excitation à 488 nm ($\mathcal{P}_{inj}$ = 120 µW), image 4 µm², 64×64 pixels, temps d'intégration par pixel : 100 ms et vitesse de balayage : 1 µm.s^{-1}. (b) Cliché MEB de la même structure de chrome. (d) Coupe du signal optique le long de la ligne blanche en (c). Tiré de (*28*).

La Figure 3.14 présente les images obtenues en SNOM avec la sonde active précédente. Les détails de la structure imagée sont visibles en topographie et en fluorescence. Sur l'image optique, les structures en chrome apparaissent comme des lignes sombres sur le fond brillant créé par la fluorescence du diamant. Ainsi, le signal optique d'un centre NV unique est suffisant pour acquérir des images en SNOM. L'origine de l'augmentation de signal, visible sur la droite des lignes sombres, n'est pas clairement définie. Si cet effet n'est pas un artéfact, on peut supposer qu'il est dû à la modification des propriétés dynamiques du centre NV (durée de vie de l'état excité) lorsque la sonde active s'approche du bord des structures métalliques.

La résolution optique du système, c'est-à-dire la distance minimale qui doit exister entre deux objets identiques contigus pour qu'ils soient correctement séparés peut être estimée grâce à l'écart entre les deux lignes en chrome, mesuré à 120 nm en MEB et bien visible sur l'image optique. Cette valeur définit une limite haute pour la résolution optique atteinte par la sonde active. Elle est bien meilleure que les 400 nm de résolution de la pointe diélectrique non métallisée seule.

Il est aussi possible de comparer cette sonde aux pointes à ouverture classique. Du fait de la distribution complexe de charges au niveau de l'ouverture, le champ électromagnétique en bout de pointe présente une distribution en deux lobes. Cela entraine que l'image d'un objet par une telle pointe est constituée de deux lobes de fluorescence (*34*). Au contraire, la sonde active peut être réellement considérée comme un dipôle ponctuel, les objets ne sont pas artificiellement dupliqués lors de l'imagerie. Cela permet d'obtenir une résolution optique dépendant uniquement de la distance pointe/surface lors de l'image. Plus de détails peuvent être trouvés dans la référence (*35*).

En résumé, nous avons présenté au cours de ce chapitre une méthode simple et reproductible pour fonctionnaliser de manière contrôlée une pointe SNOM avec un nano-diamant fluorescent. Cette technique utilise un seul dispositif expérimental pour l'accroche et les expérimentations réalisées par la suite. Il s'agit d'un dispositif purement optique et fonctionnant à température ambiante. Le caractère d'émetteur quantique des centres NV utilisés pour fabriquer les sondes actives permet d'obtenir une sonde–source de photons uniques dans le cas où un centre NV unique est contenu dans le nano-diamant attaché en bout de pointe. Une telle sonde peut être utilisée dans des domaines variés. En particulier, je me suis intéressé à son application pour des expériences de plasmonique quantique présentées au chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre

1. S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, A. Zaitsev, Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks, *New Journal of Physics* **13**, 035024 (2011).

2. A. Beveratos *et al.*, Room temperature stable single-photon source, *The European Physical Journal D* **18**, 191 (2002).

3. D. Redman, S. Brown, R. Sands, S. Rand, Spin dynamics and electronic states of NV centers in diamond by EPR and four-wave-mixing spectroscopy, *Physical review letters* **67**, 3420 (1991).

4. I. Aharonovich *et al.*, Diamond-based single-photon emitters, *Reports on Progress in Physics* **74**, 076501 (2011).

5. R. Alléaume *et al.*, Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source, *New Journal of Physics* **6**, 92 (2004).

6. H. Bernien *et al.*, Two-photon quantum interference from separate nitrogen vacancy centers in diamond, *Physical Review Letters* **108**, 043604 (2012).

7. R. Kolesov *et al.*, Wave–particle duality of single surface plasmon polaritons, *Nature Physics* **5**, 470 (2009).

8. J. Wrachtrup, F. Jelezko, Processing quantum information in diamond, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, S807 (2006).

9. E. Togan *et al.*, Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit., *Nature* **466**, 730 (2010).

10. G. Balasubramanian *et al.*, Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions., *Nature* **455**, 648 (2008).

11. A. Gali, Theory of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond and its application to the realization of a qubit, *Physical Review B* **79**, 235210 (2009).

12. N. Manson, J. Harrison, M. Sellars, Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics, *Physical Review B* **74**, 104303 (2006).

13. A. Dräbenstedt *et al.*, Low-temperature microscopy and spectroscopy on single defect centers in diamond, *Physical Review B* **60**, 11503 (1999).

14. C. Santori *et al.*, Nanophotonics for quantum optics using nitrogen-vacancy centers in diamond, *Nanotechnology* **21** 274008 (2010).

15. E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, S. W. Hell, STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution, *Nature Photonics* **3**, 144 (2009).

16. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, Stable solid-state source of single photons, *Physical review letters* **85**, 290 (2000).

17. N. Manson, J. Harrison, Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond, *Diamond and Related Materials* **14**, 1705 (2005).

18. T. Gaebel *et al.*, Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond, *Applied Physics B* **82**, 243 (2005).

19. Y. Dumeige *et al.*, Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination, *Journal of Luminescence* **109**, 61 (2004).

20. D. Zheng, Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond, Thèse Ecole Normale Supérieure de Cachan Paris (2010).

21. L. Rondin *et al.*, Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds, *Physical Review B* **82**, 115449 (2010).

22. B. Grotz *et al.*, Charge state manipulation of qubits in diamond., *Nature communications* **3**, 729 (2012).

23. A. Gruber *et al.*, Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers, *Science* **276**, 2012 (1997).

24. G. Dantelle *et al.*, Efficient production of NV colour centres in nanodiamonds using high-energy electron irradiation, *Journal of luminescence* **130**, 1655 (2010).

25. A. Cuche, Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nano-diamants fluorescents, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2009).

26. Y. Sonnefraud *et al.*, Diamond nanocrystals hosting single nitrogen-vacancy color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy., *Optics letters* **33**, 611 (2008).

27. 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**, 2 (2001).

28. A. Cuche *et al.*, Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip, *Optics express* **17**, 19969 (2009).

29. A. Cuche, A. Drezet, J.-F. Roch, F. Treussart, S. Huant, Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips, *Journal of Nanophotonics* **4**, 043506 (2010).

30. O. Mollet, A. Cuche, A. Drezet, S. Huant, Leakage radiation microscopy of surface plasmons launched by a nanodiamond-based tip, *Diamond and Related Materials* **20**, 995 (2011).

31. A. Cuche *et al.*, Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobes for biology and near-field optics, *Journal of Luminescence* **129**, 1475 (2009).

32. A. W. Schell *et al.*, Single defect centers in diamond nanocrystals as quantum probes for plasmonic nanostructures, *Optics express* **19**, 645 (2011).

33. L. Rondin *et al.*, Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer, *Applied Physics Letters* **100**, 153118 (2012).

34. A. Drezet, S. Huant, J. C. Woehl, In situ characterization of optical tips using single fluorescent nanobeads, *Journal of Luminescence* **107**, 176 (2004).

35. A. Drezet, A. Cuche, S. Huant, Near-field microscopy with a single-photon point-like emitter: Resolution versus the aperture tip?, *Optics Communications* **284**, 1444 (2011).

Chapitre 4 SONDE ACTIVE À BASE DE CENTRES NV POUR LA PLASMONIQUE QUANTIQUE

Chapitre 4 : Sonde active à base de centres NV pour la plasmonique quantique *121*

4.1. La microscopie de fuites radiatives **123**
4.1.1. Excitation monochromatique (λ = 647 nm) 123
4.1.2. Artéfact 128
4.1.3. Excitation polychromatique en fluorescence 129
4.2. La sonde active, une source ponctuelle de SP quantiques **133**
4.2.1. Problématique 133
4.2.2. Description de l'expérience 133
4.2.3. Résultats 135
4.2.4. Conclusion 137
4.3. Conservation de la cohérence du second ordre **138**
4.3.1. Problématique 138
4.3.2. Description de l'expérience 139
4.3.3. Imagerie LRM et cohérence spatiale du premier ordre 139
4.3.4. Mesures d'autocorrélation et cohérence du second ordre 142
4.3.5. Conclusion 145
4.4. Plasmonique quantique résolue spatialement **145**
4.4.1. Description de l'expérience 145
4.4.2. Résultats 147
4.4.3. Modélisation 148
4.4.4. Test complémentaire 155
4.5. Conclusion et perspectives **156**
Bibliographie du chapitre **159**

Ce chapitre présente les résultats obtenus en plasmonique quantique avec la sonde active à base de centres NV. Ces expériences constituent la partie centrale de mon travail de thèse. En couplant de manière efficace la luminescence d'un nombre réduit de centres NV aux plasmons de surface se propageant le long de l'interface air/or d'un film d'or, la sonde active permet d'atteindre et d'étudier le régime recherché de l'émission de SP quantifiés.

La première partie de ce chapitre est un peu indépendante. Elle présente en détail la technique de microscopie de fuites radiatives (LRM) évoquée au chapitre 1 (1.2.3) que j'ai ensuite utilisée largement pour l'étude des SP excités par la luminescence des nano-diamants. Elle décrit aussi une expérience complémentaire menée avec des nano-diamants sur un film d'or sous excitation confocale.
Les parties suivantes exposent l'ensemble des résultats obtenus. Le paragraphe 4.2 présente l'étude en LRM de l'interaction en champ proche d'une sonde contenant deux centres NV avec un film d'or fin et apporte la preuve que la sonde active constitue une source ponctuelle de plasmons de surface quantiques. Avec une étude sur un système similaire, le paragraphe 4.3 discute et conclue sur la conservation de la cohérence du second ordre lors du couplage des photons en SP. Enfin, les résultats utilisant la source de SP quantiques associée au balayage d'un échantillon nanostructuré sont détaillés au paragraphe 4.4.

4.1. La microscopie de fuites radiatives

La microscopie de fuites radiatives est une technique très répandue pour l'étude des plasmons de surface se propageant à l'interface air/métal de films métalliques fins déposés sur une lame de verre (*1*). Le but de ce paragraphe est de détailler le type d'images qu'elle permet d'obtenir. On utilise pour cela l'exemple des signaux mesurés en LRM sur un film d'or avec une excitation monochromatique à 647 nm (4.1.1). L'utilisation d'une source-laser permet de tester et calibrer le dispositif expérimental de LRM. Ce paragraphe mentionne aussi rapidement un artéfact observé dans la première version du dispositif de LRM et que nous avons par la suite corrigé (4.1.2). Enfin, une expérience complémentaire en excitation poly-chromatique par les nano-diamants (4.1.3) permet d'aborder la question de la luminescence problématique de l'or.

4.1.1. Excitation monochromatique (λ = 647 nm)

Dans les expériences ci-dessous, les films d'or ont une épaisseur de 60 nm et sont déposés par évaporation sous vide sur des lames de silice fondue. Bien que seul 1% environ de l'intensité du SP se couple en radiations dans le substrat pour cette épaisseur (voir Figure 1.13 (b)), cela est suffisant pour obtenir des images de bonne qualité en LRM. Les films sont utilisés tels quels, aucune nanostructuration complémentaire par FIB ou lithographie électronique n'est effectuée.

L'excitation des SP sur le film d'or peut être réalisée de deux manières : (1) en champ lointain par un faisceau fortement focalisé par un objectif de grande ouverture numérique ou (2) en champ proche par une pointe SNOM à ouverture (2). Dans les deux cas, les fuites radiatives sont collectées par l'objectif de grande NA après réflexion du faisceau sur l'échantillon ou transmission du signal de la pointe à travers le film. Les deux configurations d'excitation sont comparées dans le plan de Fourier[32] puis dans le plan direct.

PLAN DE FOURIER

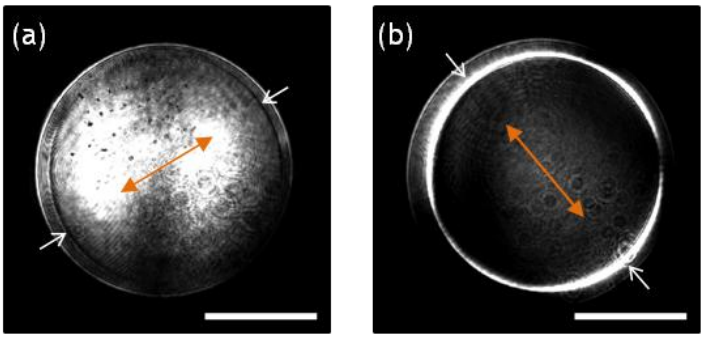


Figure 4.1 : Distribution d'intensité dans le plan de Fourier mesurée sur la CCD par LRM pour une excitation monochromatique à 647 nm sur un film d'or de 60 nm d'épaisseur. (a) Configuration (1) en réflexion, excitation en champ lointain par un faisceau fortement focalisé. (b) Configuration (2) en transmission, excitation avec une pointe SNOM à ouverture située dans le champ proche du film d'or. L'échelle indique $|\vec{K}| = k_0$ (soit $\theta = \theta_{crit}$, θ_{crit} angle critique de réflexion totale interne dans le verre). On peut rappeler que $|\vec{K}| \leq k_0$ correspond à l'ensemble des vecteurs d'onde collectés pour NA = 1. Sur chaque image, la double flèche orange indique la direction de polarisation et les flèches blanches, les deux lobes plasmoniques.

La Figure 4.1 présente les images enregistrées dans le plan de Fourier dans les configurations (1) et (2).

Dans la configuration en réflexion (a), comme le faisceau d'excitation n'illumine pas exactement la totalité de la pupille d'entrée de l'objectif, le microscope produit un faisceau focalisé de NA effective plus faible que la NA nominale. La plage d'angles d'incidence s'étale tout de même entre 0° et 54°. On se trouve dans une configuration proche de celle de Kretschmann, toutes les ondes incidentes sont réfléchies à l'interface or/verre[33] sauf à l'angle d'incidence plasmon $\theta_{SP} \approx 45.5°$

[32] On rappelle que le montage optique permettant la détection dans le plan de Fourier est décrit au chapitre 2 (2.3.2).
[33] Dans la suite, on utilise de manière générale le mot verre pour désigner le substrat mais comme indiqué en introduction de ce paragraphe, il s'agit en réalité de silice fondue d'indice n = 1.46.

pour lequel l'onde est absorbée. L'existence de ce mode apparait donc comme un minimum d'intensité (indiqué par des flèches blanches en (a)). Ce minimum s'explique par des interférences destructives entre la lumière partiellement réfléchie à l'interface verre/or à l'angle θ_{SP} et les radiations de fuite émises au même angle provenant des plasmons de surface excités par la fraction de lumière ayant atteint l'interface or/air (*3*).

Lorsque l'on passe dans la configuration SNOM (b), le contraste s'inverse : le signal plasmonique correspond maintenant à une transmission exaltée de la composante de vecteur d'onde k'_{SP}. Ainsi, les SP apparaissent comme deux lobes brillants de rayon $|\vec{K}| = \sqrt{K_x^2 + K_y^2} = k'_{SP}$ où $\vec{K} = (K_x, K_y)$ sont les coordonnées dans le plan de Fourier et k'_{SP} la partie réelle du vecteur d'onde plasmon. Le signal de fond, un disque homogène d'intensité faible correspond à l'ensemble des vecteurs d'onde générés par l'ouverture en bout de pointe et transmis directement à travers le film d'or semi-transparent.

L'échelle dans le plan de Fourier est exprimée en unité de k_0, où $k_0 = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde limite de la propagation libre dans l'air . Pour calibrer le plan de Fourier, on se place dans une situation où l'on collecte uniquement les ondes propagatives dans l'air pour lesquelles $|\vec{K}| \leq k_0$, c'est-à-dire ce que l'on appelle couramment la « lumière autorisée ». Par exemple, on place la pointe à ouverture quelques microns au-dessus de l'échantillon. Alors, seules les ondes se propageant loin de la pointe sont collectées par l'objectif. On obtient dans le plan de Fourier un disque homogène de rayon $|\vec{K}| = k_0$, qui servira d'échelle pour la suite (voir Figure 4.1). En calculant le rapport des différents rayons, on accède à $n_{SP} = k'_{SP}/k_0$ et $NA_{eff} = K_{max}/k_0$. Pour les images de la Figure 4.1, n_{SP} = 1.05 dans les deux cas, ce qui est normal puisque la valeur de l'indice plasmon ne dépend pas de la configuration d'excitation. Cette valeur est en bon accord avec la valeur théorique n_{SP} = 1.04 pour une interface unique air/or. Pour l'ouverture numérique, on trouve 1.17 pour l'image (a) et 1.26 pour la (b).

Plusieurs commentaires peuvent être faits sur le signal plasmonique observé sur ces images. Tout d'abord, la distribution du signal plasmonique en deux lobes est expliquée qualitativement par le fait que le SP, en tant qu'onde de densité électronique principalement longitudinale, se propage uniquement dans la direction du champ électrique (*2*). Ainsi, les lobes sont alignés avec la direction de polarisation de la lumière d'excitation (double flèche orange en (a) et (b)).

Deuxièmement, on observe que le cercle plasmonique présente en réalité une largeur finie. Cette largeur est due à l'amortissement des SP au cours de leur propagation. On peut approximer la distribution d'intensité dans le plan de Fourier, c'est-à-dire le spectre spatial des fuites radiatives par une distribution lorentzienne de vecteurs d'onde centrée sur k'_{SP} :

$$I(K) = \frac{I_0}{(K - k'_{SP})^2 + (k''_{SP})^2} \tag{4.1}$$

k''_{SP} est la partie imaginaire du vecteur d'onde plasmon, lié à L_{SP} la longueur de propagation du SP par $k''_{SP} = (2\,L_{SP})^{-1}$. Ainsi, la mesure de la largeur à mi-hauteur de la distribution d'intensité dans le plan de Fourier permet de mesurer la longueur de propagation du SP. Ici, la saturation de l'image (b) empêche cette mesure. Notons aussi que la forme réelle du signal peut être retrouvée en résolvant numériquement l'équation sur les coefficients de Fresnel (1.13) pour le système air/or/verre (voir aussi la modélisation Figure 4.10 (a)).

Le troisième point remarquable est que ces images démontrent la cohérence (spatiale et temporelle) du processus de fuites radiatives. En particulier, le fait d'obtenir un minimum de réflectivité en (a) montre que la cohérence n'est pas perdue entre l'onde simplement réfléchie et l'onde renvoyée dans le substrat après couplage en SP. Malgré les pertes ohmiques par effet Joules ou la diffusion due à la rugosité du film, le couplage en SP de la lumière-laser ne dégrade pas la cohérence de la source.

PLAN DIRECT

Pour observer la propagation des SP, on se place dans le plan direct, c'est-à-dire le plan conjugué avec l'interface métal/air. L'image obtenue est une cartographie de la distribution spatiale d'intensité du SP puisque chaque point de l'échantillon émet des radiations en proportion de l'excitation plasmonique en ce point.

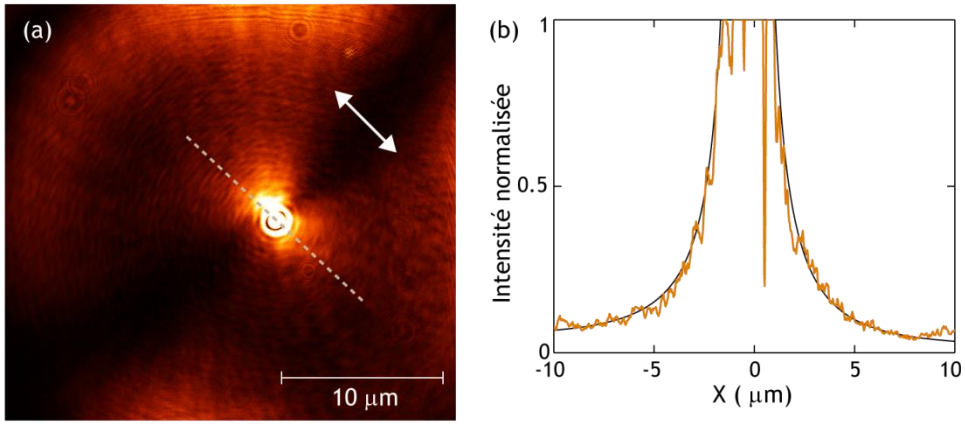


Figure 4.2 : (a) Distribution d'intensité dans le plan direct due à la propagation des SP excités par une pointe à ouverture située dans le champ proche d'un film d'or de 60 nm d'épaisseur. L'image correspondante dans le plan de Fourier est présentée Figure 4.1 (b). La double flèche marque la direction de polarisation. Image publiée dans (*4*). (b) Coupe de l'intensité mesurée selon la droite pointillée en (a). Les données expérimentales apparaissent en orange et la modélisation définie par (4.2) en noir.

La Figure 4.2 (a) montre l'image enregistrée dans le plan direct lorsque la pointe à ouverture est placée dans le champ proche du film d'or. La pointe, source des SP, se situe au centre de la tâche très brillante. Le signal étendu distribué en deux lobes autour de ce point constitue le signal plasmonique. Il n'apparait que lorsque la pointe est en champ proche puisque les SP ne peuvent être excités que par des ondes évanescentes de vecteur d'onde k_{SP} (1.2.2). Au contraire, la tâche intense au centre, constituée de la lumière de la pointe transmise directement à travers le film, reste visible en champ lointain. Il s'agit d'une tâche d'Airy, transformée de Fourier inverse du disque homogène visible Figure 4.1 (b).

En s'intéressant au signal plasmonique, on observe que l'orientation des lobes est identique à celle mise en évidence dans le plan de Fourier (Figure 4.1 (b)). Ceci est cohérent puisqu'elle traduit la direction de polarisation en bout de pointe. Une coupe de la distribution d'intensité le long de cet axe est présentée Figure 4.2 (b). Ces données sont correctement modélisées par le profil d'intensité théorique de SP amortis émis par un dipôle plasmonique 2D (*1*) (*2*) soit :

$$I_{SP}(r) \propto \left| \frac{e^{ik'_{SP}r}\, e^{-k''_{SP}r}}{\sqrt{r}} \right|^2 = \frac{e^{-r/L_{SP}}}{r} \qquad (4.2)$$

Cette modélisation (courbe noire Figure 4.2 (b)) permet de retrouver L_{SP} la longueur de propagation du SP. Dans cet exemple, L_{SP} vaut environ 5 µm, qui est plus faible que la longueur de propagation calculée théoriquement pour un film d'épaisseur infinie (≈ 12 µm). Pour réaliser la modélisation (4.2), on suppose que l'ouverture en bout de pointe se comporte comme un dipôle effectif orienté le long de la polarisation du laser injecté dans la pointe.

Remarquons tout de même que le profil expérimental n'est pas lisse, la courbe exponentielle précédente est modulée. On observe en particulier des oscillations avec une période courte Λ, correspondant approximativement à une demi-longueur d'onde (Λ = 0.3 µm). Ces modulations sont une nouvelle preuve de la nature cohérente du phénomène observé. Lors de la propagation dans le microscope après l'échantillon, les fuites radiatives dues aux SP interfèrent entre elles et avec la lumière transmise directement, ce qui génère des franges dans le plan-image qui modulent le signal brut (courbe noire) existant au niveau de l'échantillon (*4*).

Notons finalement que, dans le plan direct, seule l'image obtenue par la configuration en transmission est intéressante. En réflexion, puisque le signal plasmonique correspond à une extinction, il n'est pas visible, on observe uniquement le spot d'Airy du faisceau réfléchi par l'or.

4.1.2. Artéfact

Les images présentées ci-dessus ont été réalisées avec un liquide d'immersion dont l'indice est adapté à celui des lames de silice fondue que nous utilisons ($n_1 = 1.46$). Cette précaution est indispensable pour obtenir des images libres d'artéfact. En effet, nous avions dans un premier temps utilisé une huile d'indice $n_2 = 1.51$ (adapté au verre standard[34]). Dans ce cas, les images de la propagation des SP dans le plan direct apparaissaient déformées : au lieu d'une décroissance exponentielle lisse comme présentée Figure 4.2 (a), le signal plasmonique est modulé par une oscillation de grande période spatiale (Figure 4.3) : alors que la focalisation est correctement réalisée, on a l'impression que ce n'est pas le cas et que le point-source des SP se situe au-dessus du plan observé.

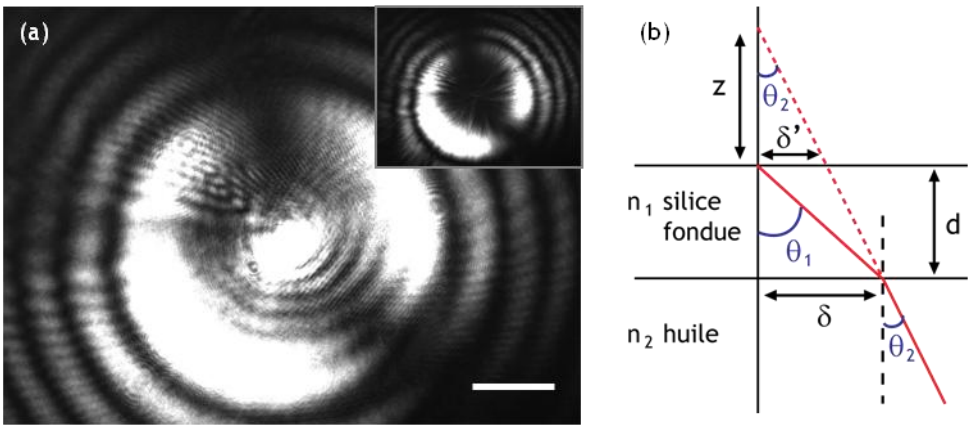


Figure 4.3 : (a) Distribution d'intensité obtenue dans le plan-image pour des SP excités par une pointe à ouverture lorsque l'indice de l'huile n'est pas adapté (barre d'échelle : 10 µm). Encart : image similaire filtrée dans le plan de Fourier pour supprimer la contribution de la lumière autorisée. Tiré de (*5*). (b) Schéma de la réfraction à l'interface silice/huile.

Cet artéfact peut être expliqué par un simple raisonnement d'optique géométrique. Lorsque un rayon lumineux se propage de la silice vers l'huile, il passe d'un milieu d'indice n_1 faible à un milieu d'indice plus élevé $n_2 > n_1$. Alors la loi de la réfraction implique que le rayon est dévié au passage de l'interface et $\theta_2 < \theta_1$. Tout ce passe comme si le rayon émis à l'angle θ_1 par un point-source sur la surface provenait en fait d'une source virtuelle située à une distance z au-dessus de la surface. Alors, en regardant dans le plan de l'échantillon, on a l'impression d'observer un anneau de rayon δ' au lieu d'un point (voir schéma Figure 4.3 (b)). Cette distorsion dépend bien évidemment de l'angle d'émission θ_1.

[34] Pour les références des huiles d'immersion, voir 2.3.2.

D'après le schéma, on a :

$$z = d \cdot \left(\frac{\tan(\theta_1)}{\tan(\theta_2)} - 1 \right) \text{ et } \delta' = \tan(\theta_2) \cdot z \tag{4.3}$$

où θ_2 est défini en fonction de θ_1 par la loi de la réfraction.

Pour θ_1 petit, c'est-à-dire lorsque la lumière est émise proche de l'axe, on obtient des valeurs δ' très petites. Comme la méthode d'imagerie est limitée par la diffraction, on ne voit pas de distorsion. Cependant, pour les SP, on est loin de l'approximation paraxiale puisque θ_1 est de l'ordre de 45°. Alors, pour une lame d'épaisseur $d = 0.1$ mm, on obtient $z \approx 6.5$ µm et $\delta' \approx 6$ µm. Le problème de focalisation devient clairement visible. On s'en aperçoit très nettement en observant la Figure 4.3 (a). Pour la lumière autorisée, on a bien une tâche située au centre de l'image. Pour la lumière plasmonique par contre (dont la contribution seule est visible dans l'encart), on observe deux lobes séparés par une région sombre.

La différence d'indice entre l'huile et le substrat peu gênante lorsque l'on travaille avec des rayons paraxiaux, le devient lorsque les rayons étudiés sont émis à un angle important. C'est pourquoi, dans le but d'obtenir des images en LRM sans artéfacts ou au moins avec une distorsion réduite, l'huile d'immersion utilisée a été adaptée (telle que $n_1 \approx n_2$). Sauf mention du contraire, toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec l'huile adaptée au substrat.

4.1.3. Excitation polychromatique en fluorescence

Avant d'étudier l'excitation des SP par des centres NV sous forme de sonde active, on s'intéresse aux SP résultant du couplage des photons de fluorescence émis par des nano-diamants dispersés directement à la surface d'un film d'or fin (50 nm). L'excitation des émetteurs fluorescents est réalisée par un faisceau-laser de longueur d'onde $\lambda = 515$ nm focalisé par le même objectif à grande NA que précédemment. Cependant, contrairement à la configuration (1) du paragraphe 4.1.1 dans laquelle les SP sont générés directement par le faisceau-laser à 647 nm, dans la configuration de ce paragraphe, la longueur d'onde choisie ne permet pas l'excitation des SP. C'est un processus en deux temps dans lequel le laser excite la fluorescence des émetteurs qui se couple à son tour en SP.

EXCITATION DES SP PAR L'INTERMÉDIAIRE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DE L'OR

Dans un premier temps, on s'intéresse aux propriétés optiques du film d'or sous excitation à 515 nm. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, les propriétés optiques de l'or en-dessous de 550 nm sont perturbées par le comportement des électrons liés qui peuvent alors transiter entre les bandes électroniques (voir Figure 1.1 (a)). L'absorption exaltée qui en résulte empêche que des SP ne soient excités de manière efficace à ces longueurs d'onde (Figure 1.4). Cette remarque est vérifiée de manière expérimentale à 488 et 515 nm. Pour un film d'or excité à ces

longueurs d'onde, le cercle plasmonique décrit précédemment n'est pas observé (Figure 4.4 (a)).

Si elle ne génère pas de SP, il est par contre connu que l'excitation des transitions interbandes de l'or est responsable d'une photoluminescence large (*6*) (*7*) dont le spectre typique est présenté sur la Figure 4.4 (c). La coupure à 578 nm est due au filtre passe-haut utilisé pour filtrer l'excitation. Si l'on observe maintenant ce signal de photoluminescence de l'or dans le plan de Fourier (Figure 4.4 (b)), il se traduit par une distribution gaussienne (voir coupe A Figure 4.5 (d)) sur un disque de rayon supérieur au rayon limite visible sur la Figure 4.4 (a). Sur cette Figure 4.4 (a), le rayon du disque dépend du réglage du faisceau-laser à l'entrée de l'objectif. Sur la Figure 4.4 (b), au contraire, ce rayon traduit l'ouverture numérique effective du système.[35] Grâce à la diffusion par les défauts du film d'or (rugosité, joints de grain), les vecteurs d'onde peuvent être excités au-delà du vecteur d'onde limite fourni par l'excitation. L'image (b) montre aussi un cercle (flèches jaunes) pour $n \approx 1.06$ qui correspond à des SP excités par la luminescence de l'or grâce à la rugosité du film (*3*).

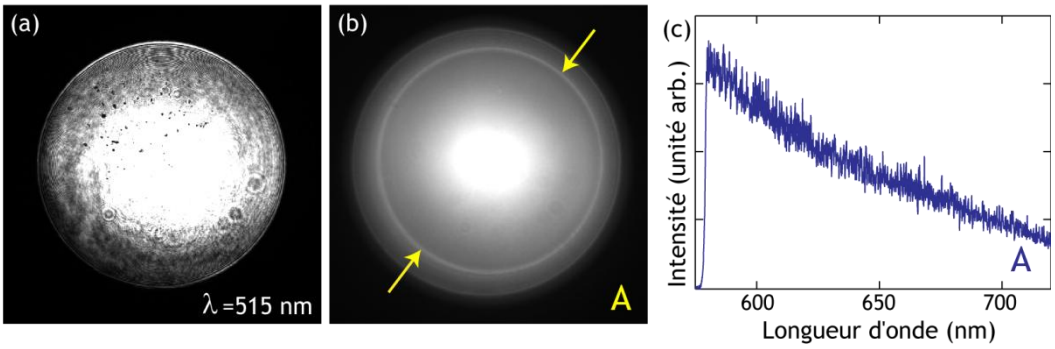


Figure 4.4 : Étude des propriétés optiques du film d'or de 60 nm d'épaisseur sous excitation à 515 nm. (a) Distribution de l'intensité LRM dans le plan de Fourier à la longueur d'onde du laser. (b) Distribution de l'intensité LRM dans le plan de Fourier lorsque le filtre passe-haut à 578 nm est ajouté dans le faisceau. (c) Spectre caractéristique de la luminescence de l'or, mesuré en configuration confocale sous excitation à 515 nm. (A) fait référence à la position du faisceau lors de l'acquisition des images (voir Figure 4.5 (a)).

Cette première partie, sans diamant, met en évidence la génération de plasmons de surface par la photoluminescence des transitions interbandes de l'or. Cependant, nous allons voir en comparant ce signal plasmonique à celui généré par les nano-diamants que ce phénomène reste très peu efficace.

[35] On mesure NAeff ≈ 1.26, ce qui est un peu plus faible que l'ouverture numérique, NA ≈ 1.35, calculée au paragraphe 2.3.2 pour la combinaison objectif/liquide d'immersion que nous utilisons. Cette différence, sensible uniquement aux grands angles, est attribuée à une très faible erreur dans le positionnement des lentilles.

EXCITATION DES SP PAR LA FLUORESCENCE DE CENTRES NV DÉPOSÉS SUR LE FILM D'OR

Les nano-diamants déposés directement sur la surface d'or sont imagés en microscopie confocale. Contrairement aux cartographies obtenues sur le verre, le bruit de fond mesuré sur les images sur l'or est très élevé à cause de la luminescence de l'or. Sur la Figure 4.5 (a) par exemple, dans l'intensité collectée en B, le signal utile compte pour un quart seulement du signal total. Par conséquent, il est difficile de mesurer des propriétés de la lumière provenant directement de l'objet fluorescent puisqu'elle est noyée dans le bruit de fond. En témoigne par exemple le spectre mesuré en B et présenté Figure 4.5 (b). La flèche indique une modification visible autour de 650 nm qu'on attribue à la fluorescence d'un ou plusieurs nano-diamants qui s'ajoute à la luminescence parasite du métal.

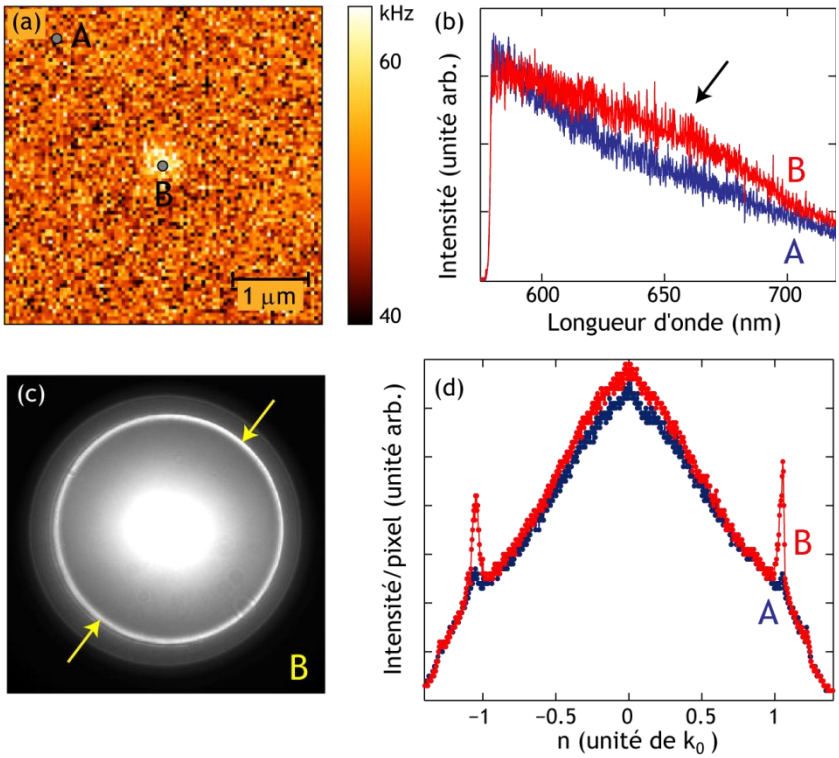


Figure 4.5 : (a) Cartographie du signal optique mesurée en confocal en fluorescence (passe-haut 578 nm) sur des nano-diamants dispersés sur un film d'or de 50 nm. Excitation à 515 nm avec une puissance de 1 mW. I(A)≈47kHz, I(B)≈64kHz. (b) Spectres mesurés en A (courbe bleue, film d'or seul) et en B (courbe rouge, film d'or+objet lumineux). (c) Distribution de l'intensité LRM dans le plan de Fourier en B lorsque le filtre passe-haut à 578 nm est ajouté dans le faisceau. (d) Comparaison des coupes effectuées sur des images non saturées équivalentes aux images (c) ci-contre (en rouge) et (b) de la Figure 4.4 (en bleu).

Le signal ajouté par la présence de l'objet en B se voit plus nettement lorsqu'on se place dans le plan de Fourier. La Figure 4.5 (c) est directement comparable à la Figure 4.4 (b). On observe un signal plasmonique beaucoup plus intense sur la nouvelle image. Pour évaluer plus précisément les modifications, deux coupes sont réalisées sur des images similaires non-saturées (présentées en (d)). Au-delà du cercle plasmonique, il n'y a aucun changement. Au niveau du cercle, on vérifie l'augmentation importante de signal. On note aussi une faible augmentation de la lumière autorisée.

Il est intéressant de rappeler que, dans le plan direct, le signal plasmonique est délocalisé sur plusieurs dizaines de microns-carrés. Comme, au contraire, la zone confocale de collection mesure moins d'un micron-carré, le spectre B ne tient pas compte de l'ensemble de la lumière émise. En particulier, une grande fraction de la lumière plasmonique n'est pas collectée. Une manière de contourner ce problème est de collecter la lumière directement dans le plan de Fourier. Dans ce plan, l'ensemble du signal provenant des SP est concentré sur un cercle très intense et bien séparé de la lumière non plasmonique. En ajoutant dans le plan de Fourier un masque opaque dont la taille est ajustée sur celle du disque de rayon $|\vec{K}| = k_0$, on bloque la lumière autorisée et on collecte principalement la lumière de l'anneau plasmonique. Cela permet donc de détecter avec un meilleur contraste le signal utile émis par les NV. En combinant cette technique de détection originale avec le balayage de l'échantillon, il est possible de réaliser un nouveau type d'imagerie pour laquelle on mesure en chaque pixel la contribution de l'anneau plasmonique. Quelques images obtenues avec cette méthode sont présentées dans l'o.

En conclusion, on peut dire que lorsque l'on travaille avec une excitation confocale, la luminescence très intense de l'or gène l'analyse de la lumière provenant des objets dispersés sur le film. Même en collectant la lumière dans le plan de Fourier, il est difficile de se débarrasser de la contribution de la luminescence de l'or. En particulier, aucune courbe d'autocorrélation n'a pu mettre en évidence un centre NV unique ou même un nombre réduit de centres dans cette configuration à cause du rapport signal-sur-bruit très mauvais. Cependant, cette disposition simple et rapide à mettre en œuvre permet de travailler même lorsque le bruit (mécanique dû à des travaux de gros œuvre réalisés dans le laboratoire au cours de ma thèse) ne permet pas d'utiliser le SNOM. De plus, elle m'a permis de mettre au point la détection dans le plan de Fourier qui, associée à l'excitation par une sonde active, m'a permis d'obtenir des résultats très concluants (voir 4.3.4).

L'avantage de travailler avec un émetteur sous forme d'une sonde active est que cet émetteur peut être entièrement caractérisé face au verre avant son utilisation sur le film d'or. Ainsi, on a déjà une bonne connaissance du système avec lequel on souhaite coupler le film métallique. En configuration confocale, il est difficile d'être sûr du système observé. Même si l'on est certain d'observer des nano-diamants et non des défauts de la couche d'or[36] par exemple, on ne sait pas s'il

[36] L'observation en microscopie confocale d'un film sans diamants révèle un signal lumineux uniforme sans points chauds.

s'agit bien de nano-diamants isolés ni combien de centres NV ils contiennent. D'autres questions se posent aussi, comme l'efficacité d'excitation qui n'est sans doute pas optimale dans cette configuration puisque le faisceau traverse le film pour aller exciter les centres NV sur l'interface supérieure du métal. On peut s'attendre aussi à ce que la proximité du film métallique modifie les propriétés d'émission des centres NV, en particulier, que le film entraine une extinction de la luminescence de certains centres.

En offrant la possibilité de modifier à volonté la position sur l'échantillon d'un nano-diamant choisi, la sonde active permet d'acquérir la flexibilité qui nous fait défaut en confocal.

4.2. La sonde active, une source ponctuelle de SP quantiques

4.2.1. Problématique

Le paragraphe 1.2.2 et les références qu'il mentionne montrent que le SNOM est un outil intéressant pour l'excitation des plasmons de surface à l'interface d'un film métallique avec l'air. Cependant, la statistique d'émission de photons accessible avec un faisceau-laser même fortement atténué reste classique (voir 1.3.1). Pour atteindre le domaine de la plasmonique quantique, il est nécessaire d'utiliser pour l'excitation des SP une source de lumière quantique, c'est-à-dire dont l'émission est caractérisée par du dégroupement de photons. Le but de cette première expérience fut de montrer que la sonde active basée sur un nano-diamant unique décrite au Chapitre 3 permet d'entrer dans le régime de la plasmonique quantique en couplant de manière efficace la luminescence d'un nombre réduit de centres NV en plasmons de surface se propageant le long de l'interface air/or d'un film d'or fin déposé sur une lame de silice fondue. Les résultats peuvent être retrouvés dans la référence (*5*). Ils ont été obtenus en collaboration avec Aurélien Cuche après sa soutenance de thèse.

4.2.2. Description de l'expérience

L'échantillon utilisé est un film d'or polycristallin de 60 nm d'épaisseur déposé par évaporation sur une lame de microscopie. On garde une région libre d'or pour fabriquer et caractériser la sonde active. Une goutte de la solution 1 de nano-diamants est déposée sur le verre.

Dans un premier temps, un nano-diamant présélectionné est accroché en bout de pointe SNOM suivant le mode opératoire du paragraphe 3.3.1. La longueur d'onde d'excitation est $\lambda = 488$ nm et on utilise un filtre adapté à la bande spectrale des NV^0 (607±35 nm). L'accroche est détaillée Figure 4.6. Après repérage en microscopie confocale des nano-diamants dispersés sur le verre (a), l'objet choisi

est attaché en bout de pointe SNOM (b). Sur la courbe d'autocorrélation (c) mesurée sur le diamant avant accroche, le dégroupement de photons est clairement visible. La valeur de la fonction au retard nul est $g_N^{(2)}(0) = 0.5$. On en déduit que le diamant utilisé en sonde active contient 2 centres colorés. Les données expérimentales sont modélisées par la fonction d'autocorrélation de N sources (1.26) : $g_N^{(2)}(\tau) = 1 - {}^1/_N \cdot \exp(-\tau/T)$ avec N = 2 et une durée de vie T d'environ 9 ns. Le taux de pompage peut être négligé car on fait en sorte de travailler loin de la saturation des centres NV. Le spectre de la sonde active nous permet de constater qu'elle est formée de deux centres NV^o.

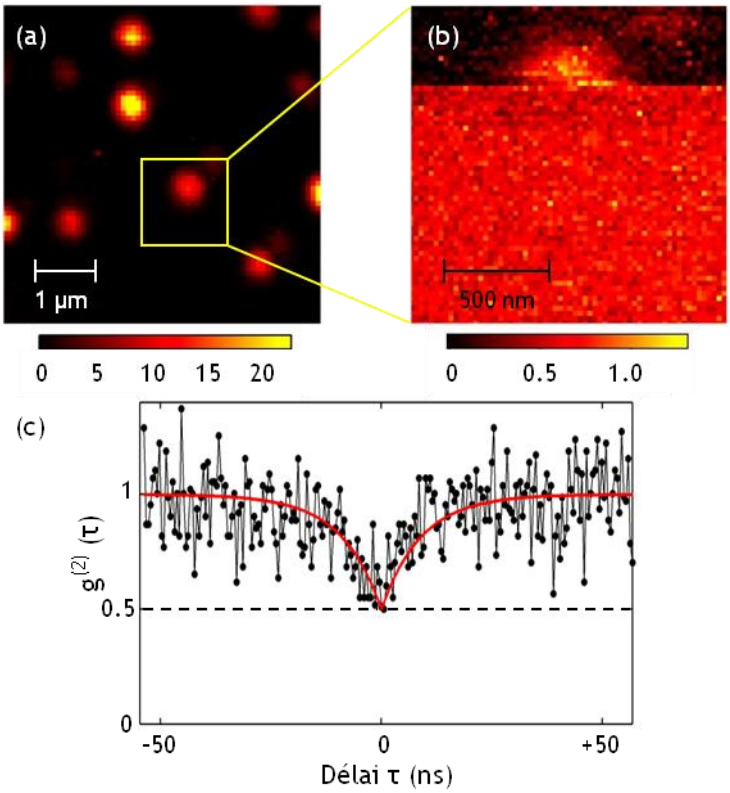


Figure 4.6 : Préparation de la sonde active. (a) Image confocale en fluorescence (passe-bande 607±35 nm) des nano-diamants dispersés sur le verre. L'objet sélectionné est encadré en jaune. (b) Image d'accroche réalisée en balayant la pointe SNOM au-dessus de la zone délimitée par le carré jaune de l'image (a). (c) Courbe d'autocorrélation du diamant accroché en (b). La courbe rouge est une modélisation des données expérimentales. Tiré de (*5*).

Une fois la sonde active fabriquée, l'échantillon est translaté pour amener la zone d'intérêt (film d'or) en face de la pointe (qui reste à tout instant alignée avec l'objectif). La pointe est éloignée à une distance raisonnable de la surface (≈ 10 µm) avant que l'ensemble de la plateforme du microscope (*scanner*/porte-

échantillon) soit déplacé manuellement. Une fois face au film d'or, la pointe peut être approchée de nouveau. On réalise l'étude en LRM dans la bande spectrale d'émission des centres NV^0. Comme précédemment, il est possible d'imager soit le plan image soit le plan de Fourier lorsque la lentille de Fourier est ajoutée dans le faisceau. En déplaçant la sonde sur l'échantillon, on peut aussi comparer les images obtenues pour une même source quantique dans différentes situations (au-dessus du film d'or, à côté, en champ proche ou lointain).

4.2.3. Résultats

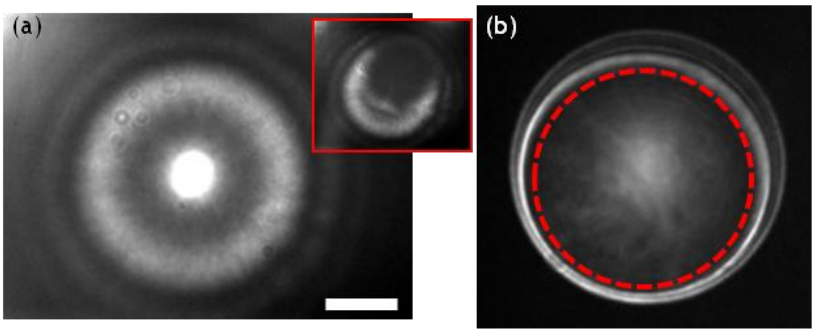


Figure 4.7 : Distribution d'intensité mesurée par LRM en fluorescence avec la sonde active de la Figure 4.6 dans le champ proche du film d'or. (a) Image dans le plan direct de la propagation des SP (barre d'échelle : 10 µm). Encart : image similaire mais filtrée dans le plan de Fourier. Le signal plasmonique manquant en haut à droite est dû à un faible désalignement du cache dans le plan de Fourier. (b) Image dans le plan de Fourier de la distribution des vecteurs $\vec{k}$. Le cercle rouge délimite la lumière autorisée. Il illustre la taille du filtre de Fourier. Tiré de (*5*).

La Figure 4.7 présente les images réalisées en asservissement au-dessus du film d'or de 60 nm d'épaisseur avec la sonde active de la Figure 4.6. On retrouve les signatures caractéristiques des SP décrites au paragraphe 4.1.1, preuve que la luminescence émise par les deux centres colorés de la sonde active se couple bien en SP à l'interface avec le film d'or. La pointe, source des SP, se situe au centre de la tâche très brillante de l'image directe (a). Cette tâche se constitue principalement de lumière autorisée transmise directement par le film. Sa taille, très large est due à la saturation de l'image. La propagation de SP à la surface du film d'or se traduit par le signal étendu autour de cette tâche. Les franges circulaires sont dues aux artéfacts discutés en 4.1.2. Dans le plan de Fourier (b), on observe le cercle brillant correspondant aux SP. On note tout de même que, contrairement aux images avec la pointe à ouverture, aucune polarisation n'est visible pour la sonde active. On attribue cela à l'orientation plus ou moins aléatoire des dipôles de transition associés aux deux centres NV de la sonde active. En effet,

il existe quatre orientations possibles du NV dans la maille de diamant donc il n'est pas nécessaire que les dipôles soient alignés. De plus, le nombre de dipôles de transition associé au centre NV^0 n'est pas encore déterminé avec certitude. Pour le centre NV^-, il est admis qu'il présente deux dipôles de transition orthogonaux entre eux et à l'axe du NV (*8*). Ainsi, pour la sonde active à deux centres utilisée ici, le signal observé est dû la composition de plusieurs dipôles d'émission (deux ou possiblement quatre), ce qui génère finalement dans ce cas, un profil d'émission isotrope dans le plan de l'échantillon.

Comme dans la configuration confocale, la lumière autorisée est attribuée principalement à la luminescence du film d'or excité à 488 nm. Cependant, on note que la luminescence parasite est bien moins intense en SNOM qu'avec une excitation confocale (voir Figure 4.5 (c)). En comparaison avec le SNOM, le faisceau confocal excite un volume de métal plus grand, à plus forte puissance et traverse deux fois le film à cause de la réflexion au niveau de l'interface air/or. Ainsi l'excitation des diamants en SNOM permet de diminuer la gêne causée par la luminescence de l'or. De plus, il est possible de se débarrasser de cette contribution de la lumière autorisée en ajoutant un masque opaque (cercle rouge sur l'image (b)) dans le plan de Fourier pour filtrer spatialement le signal. L'encart de la Figure 4.7 (a) montre le résultat de ce filtrage.

Bien évidemment, il est indispensable de tenir la sonde active dans le champ proche du film d'or pour obtenir un signal plasmonique. Cela est illustré par la Figure 4.8 qui présente les images obtenues en LRM dans différents cas de figure. En face du verre, la fluorescence des centres NV est simplement transmise. Cela se traduit dans le plan de Fourier par un cercle d'intensité homogène dont le diamètre est défini en champ proche par l'ouverture numérique du système (d). L'image directe, filtrée de la contribution de la lumière autorisée apparait vide (a). De même, lorsque la pointe se trouve à plusieurs microns de la surface d'or, la fluorescence des diamants ne se couple pas en SP. On ne collecte *quasiment* pas de signal ni dans le plan direct (b), ni dans le plan de Fourier (e). Il est nécessaire de placer la pointe dans le champ proche du film d'or (c), (f) pour obtenir le vecteur d'onde évanescent nécessaire à l'excitation des SP de l'or. La pointe utilisée pour ces images est une sonde active différente de la précédente, composée de cinq nano-diamants, présentée dans la référence (*9*).

En observant bien l'image (e) de la Figure 4.8 on observe de la lumière autorisée ainsi qu'un fin cercle plasmonique. On retrouve la contribution de la luminescence de l'or excitée par la lumière d'excitation qui fuit de la pointe non métallisée et diffusée en plasmons de surface par la rugosité du film (4.1.3). Cependant, ce signal provenant du film d'or reste plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui généré par les nano-diamants. Il peut être la cause du bruit de fond observé dans les mesures réalisées sur la lumière plasmonique, mais il reste comparativement beaucoup moins important que la contribution de la luminescence de l'or à la lumière autorisée.

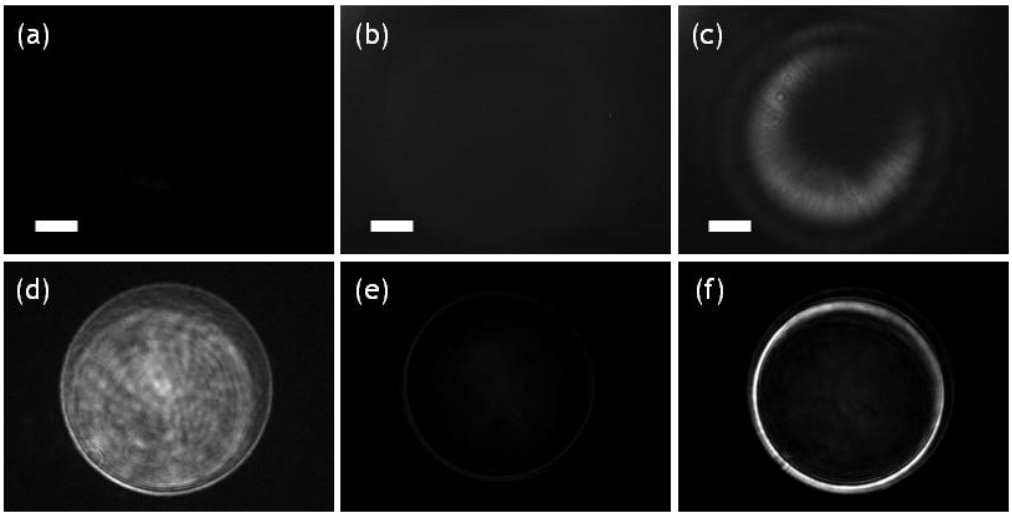


Figure 4.8 : Images en LRM prises dans différentes situations avec la fluorescence d'une sonde active composée de cinq nano-diamants (a), (d) : en champ proche au-dessus du verre, (b), (e) : en champ lointain (≈ 2 µm) au-dessus de l'or. (c) (f) : dans le champ proche du film d'or. (a–c) sont les images dans le plan direct, filtrées spatialement dans le plan de Fourier. (d–f) sont les images correspondantes dans le plan de Fourier, réalisées sans cache. Tiré de (9).

4.2.4. Conclusion

Bien que l'on retrouve qualitativement les mêmes images LRM entre une pointe à ouverture (Figure 4.2) et une sonde émettant des photons uniques (Figure 4.7), d'un point de vue fondamental cependant, la nature des ces images est différente. Les premières ont été obtenues avec une source cohérente classique. Alors il est possible de considérer l'intensité en chaque point de l'image comme la fraction de l'énergie du SP qui fuit dans le verre. Dans le cas des secondes par contre, la source de lumière (deux sources à un photon) est quantique. Cela signifie qu'à tout moment seuls deux photons au maximum se propagent dans le système. Il est plus juste de regarder l'intensité collectée en LRM comme la probabilité de fuite du SP en chaque point, qui dépend de l'écart à la source et de l'épaisseur du film. Si l'on avait la possibilité d'enregistrer un seul événement correspondant au couplage d'un photon unique en SP unique puis son découplage en un photon de fuite unique, on observerait sur l'image CCD un unique point à l'endroit de la détection du photon de fuite. Dans les images de la Figure 4.7, l'accumulation d'un très grand nombre d'événements[37] permet de reconstruire une distribution d'intensité LRM identique au cas classique en fin d'acquisition, ce qui confirme la nature ondulatoire des plasmons de surface. On peut dire que ces images représentent une première manifestation de la dualité onde–particule du plasmon de surface.

[37] Chaque acquisition d'image dure environ 20 minutes.

4.3. Conservation de la cohérence du second ordre

La nature corpusculaire du SP peut être mise en évidence plus directement en étudiant la fonction d'autocorrélation de la lumière de fuite provenant des plasmons de surface. Une telle étude permet aussi de montrer la conservation de la cohérence du second ordre des SP uniques se propageant à la surface d'un film d'or polycristallin. Cette expérience a été réalisée en microscopie de fuites radiatives après correction des artéfacts. Elle est publiée dans la référence (*10*).

4.3.1. Problématique

L'utilisation des SP pour le transfert de l'information quantique (1.3.2) nécessite une compréhension détaillée des propriétés quantiques des plasmons uniques. C'est pourquoi la question de la préservation de la cohérence quantique lors de l'interaction entre la lumière et le métal est une question cruciale.

Il est connu que les pertes par effet Joule ainsi que la rugosité d'un métal polycristallin peuvent dégrader nettement la cohérence du premier ordre (c'est-à-dire la visibilité des franges d'interférences) lors de la propagation des SP (*11*). Cependant, l'influence des pertes sur la cohérence du second ordre (cohérence quantique) d'un émetteur de photons uniques après couplage en SP est moins connue. Dans le cas du couplage d'un émetteur de photons uniques avec des nanostructures monocristallines (nanofil d'argent (*12*) ou nanobilles d'or (*7*)), le dégroupement de photons observé dans la fonction d'autocorrélation d'intensité de la source est préservé après couplage en SP, bien que la valeur au délai nul soit affectée par la fluorescence du métal. Cependant, en vue d'applications technologiques, il est essentiel de s'intéresser à la cohérence du second ordre lors de la propagation de SP uniques sur des structures métalliques non seulement monocristallines, obtenues par synthèse colloïdale mais aussi polycristallines, fabriquées de manière standard à partir de films métalliques évaporés et lithographiés électroniquement. En effet, pour celles-ci, les pertes ohmiques ainsi que la diffusion au niveau des joints de grain sont bien plus importantes. Il est nécessaire pour valider leur utilisation comme structure plasmonique fonctionnant dans le régime quantique de vérifier qu'elles n'affectent pas la cohérence du second ordre des photons émis.

L'étude (*13*) montre que, dans le cas d'une source de photons uniques étiquetés (cf. 1.3.1) générés par conversion paramétrique, le couplage en SP et la propagation le long d'un guide d'onde linéaire lithographié conservent la statistique de la source. Nos résultats présentent la conservation de la cohérence du second ordre lors du couplage en SP sur un film polycristallin de photons uniques émis par des centres NV, c'est-à-dire des émetteurs quantiques dont les propriétés peuvent varier avec la proximité du film et pour lesquels on peut supposer que la conversion en SP est très efficace (*12*).

4.3.2. Description de l'expérience

On utilise pour étudier la cohérence du second ordre le même système que précédemment, c'est-à-dire la source déplaçable de plasmons quantiques que constitue la sonde active à base de diamant couplée à un film d'or fin.

Le diamant sélectionné pour cette expérience contient cinq centres NV. Cela permet d'étudier la cohérence quantique d'un grand nombre d'émetteurs en même temps. La fabrication de la sonde active diffère légèrement de celle présentée en 4.2.2. L'accroche est effectuée sans polymère, avec des diamants de la solution 2 dispersés directement sur le film d'or. La longueur d'onde d'excitation est fixée à 515 nm, le filtrage de l'excitation est réalisé par un filtre passe-haut à 578 nm. Afin de maximiser la proportion de signal collecté en LRM, on utilise un film d'or d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur. De cette manière, on obtient un taux de transmission à travers le film quasiment dix fois plus important que lors des expériences précédentes (voir Figure 1.13 (b)). Ce point est crucial pour le succès des expériences décrites ci-dessous. De plus, en réduisant l'épaisseur du film, on diminue aussi notablement le signal parasite provenant de la fluorescence de l'or. Dans un premier temps, des images similaires à celles de la Figure 4.7 sont enregistrées sur la CCD puis discutées quantitativement. Ensuite la mesure de la courbe d'autocorrélation de la lumière de fuite, comparée à celle de la lumière transmise directement au-dessus du verre par la sonde active, permet de démontrer que la cohérence du second ordre de la source est bien préservée à travers le canal d'émission plasmonique.

4.3.3. Imagerie LRM et cohérence spatiale du premier ordre

Les images obtenues ressemblent bien sûr à celles de la Figure 4.7. L'utilisation d'échelles de couleurs au lieu du noir et blanc sert uniquement à obtenir une meilleure visibilité. Dans l'espace direct (a), le signal plasmonique diffus s'étend sur plusieurs dizaines de microns autour de la tâche centrale et ne présente plus les oscillations observées précédemment. Dans l'espace de Fourier (b), on distingue très nettement l'ouverture numérique du système (disque bleu), le cercle plasmonique (en jaune) et la lumière non plasmonique (au centre, en rouge–marron). La distribution d'intensité sur le cercle plasmonique est anisotrope, sans symétrie particulière. La variation d'intensité relative le long de l'anneau s'élève à $(I_{max} - I_{min})/I_{max} \simeq 0.53$. Elle est certainement due à la nature multipolaire de la source de plasmons constituée de cinq NV.

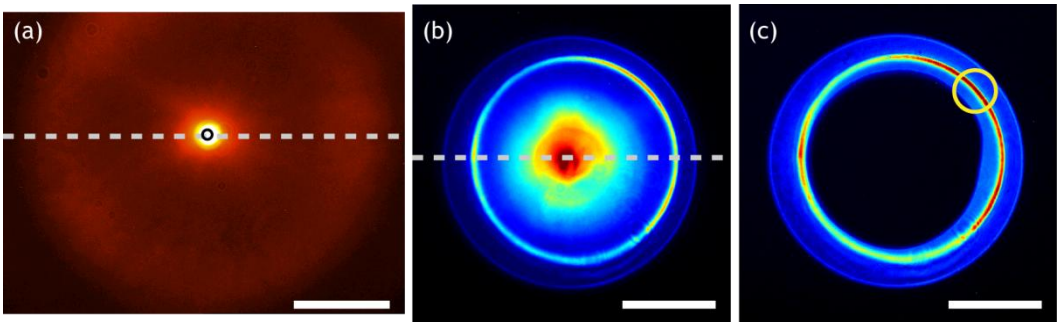


Figure 4.9 : Images en LRM en fluorescence prises avec la sonde active comptant 5 centres NV dans le champ proche du film d'or. (a) Image de la propagation des SP dans le plan direct. La barre d'échelle représente 10 µm. Le cercle noir au centre de l'image marque la zone de détection dans le plan de l'échantillon pour une fibre optique de 50 µm de diamètre. (b) Image dans le plan de Fourier. (c) Même image que (b) mais la lumière autorisée est coupée grâce à un masque opaque placé dans le plan de Fourier. Le cercle jaune en haut de l'image indique la zone de détection dans le plan de Fourier pour une fibre optique de 365 µm de diamètre. La barre d'échelle en (b) et (c) correspond à NA = 1. Les lignes pointillées en (a) et (b) indiquent les directions des coupes de la Figure 4.10. Tiré de (*10*).

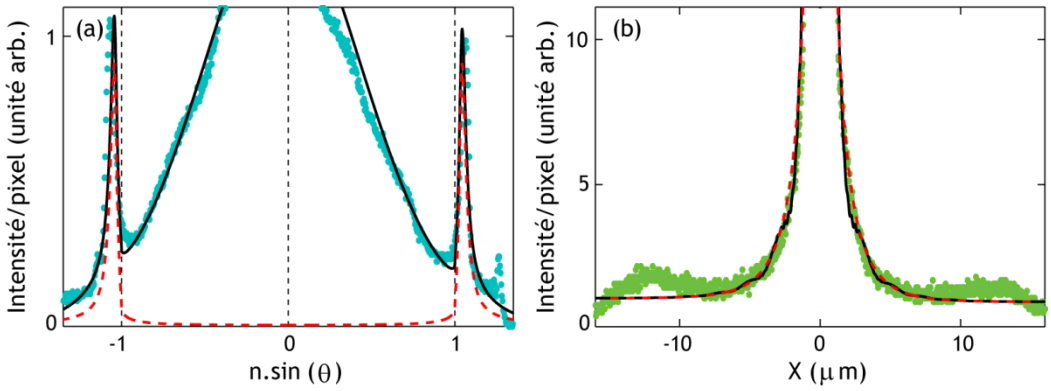


Figure 4.10 : (a) Coupe de l'intensité collectée dans le plan de Fourier le long de la ligne blanche pointillée Figure 4.9 (b). La courbe rouge représente le profil d'intensité théorique des plasmons de surface pour un dipôle perpendiculaire au film métallique. La distribution d'intensité totale incluant le signal autorisé non plasmonique est modélisée par la courbe noire. La coupure à droite correspond à l'ouverture numérique NA_{eff} = 1.35. (b) Coupe de l'intensité collectée dans le plan direct selon la ligne blanche pointillée Figure 4.9 (a). La courbe rouge illustre le profil d'intensité théorique des plasmons de surface alors que la courbe noire tient compte aussi de la lumière non plasmonique. Les sortes d'épaules visibles près des bords sont attribuées au champ de vision fini du microscope.

Avant de s'intéresser aux propriétés corpusculaires des plasmons de surface, la bonne qualité des images de LRM permet une analyse quantitative de l'aspect ondulatoire des SP. Les coupes (a) et (b) présentées Figure 4.10 correspondent respectivement aux images (b) et (a) de la Figure 4.9.

L'indice effectif du SP, mesuré dans le plan de Fourier vaut $n_{SP} \simeq 1.05 - 1.06$ en bon accord avec la valeur théorique : $n_{SP}(\lambda_{moy}) \simeq 1.05$, déduite de la relation de dispersion du SP pour un film fin (1.13) entre 600 et 700 nm. L'incertitude sur la valeur expérimentale est liée à l'incertitude sur la taille du cercle de lumière autorisée (NA = 1).

La largeur à mi-hauteur du pic plasmon W_{SP} permet d'estimer une longueur de propagation typique. On mesure $W_{SP,exp} = 0.07 \cdot k_0$, ce qui permet de déduire un ordre de grandeur pour $L_{SP} \approx 1/W_{SP}$ autour de 1.5 µm. Cependant, contrairement au cas monochromatique (voir 4.1.1), il faut bien noter qu'ici, la largeur W_{SP} est une largeur inhomogène. L'émission polychromatique du centre NV élargit le pic plasmon par rapport au cas monochromatique. En particulier, il n'y a plus de lien simple entre $k"_{SP}$ et W_{SP}. Sur la plage de longueur d'onde d'émission du NV (entre 600 et 700 nm environ), la longueur de propagation estimée théoriquement varie entre 1.5 et 3.5 microns. On retrouve cet ordre de grandeur expérimentalement.

Une valeur intéressante pour caractériser la propagation des SP sur le film est le rapport $n_{SP}/W_{SP,exp} = 15$. Physiquement, cela permet d'obtenir une estimation du nombre de longueurs d'onde parcourues par le plasmon de surface avant de se découpler. Le facteur estimé théoriquement est très proche de cette valeur.

La Figure 4.10 (a) montre aussi le profil théorique normalisé des pics plasmoniques obtenu pour un dipôle vertical situé 20 à 30 nanomètres au-dessus du film d'or (en rouge). Des profils similaires sont obtenus pour les dipôles horizontaux. La différence principale tient dans l'efficacité du couplage, environ 10 fois plus importante pour un dipôle vertical. L'émission dans le cône de lumière autorisé est modélisée par une distribution gaussienne. En ajoutant les deux contributions (courbe noire), on observe une bonne correspondance avec les données expérimentales.

L'étude de la coupe dans le plan direct (Figure 4.10 (b)) confirme les résultats obtenus pour le plan de Fourier. En particulier, en utilisant la valeur moyenne estimée théoriquement L_{SP} = 2.5 µm, le profil d'intensité théorique donné par l'équation (4.2) reproduit bien les données expérimentales (courbe rouge). Notons par contre que lorsqu'on a utilisé le modèle (4.2) avec la pointe à ouverture, il était nécessaire de supposer que l'émission de la pointe reproduisait celle d'un dipôle équivalent situé en bout de pointe. Dans le cas présent, au contraire, le dipôle-source des SP est réel, il est associé aux centres NV qui constituent la sonde active. La contribution non plasmonique mise en évidence dans le plan de Fourier se traduit dans le plan direct par une fonction centrée sur la pointe et très piquée, ce qui aura une influence principalement sur l'intensité de la tâche centrale. Une modélisation complète des données est ajoutée à la Figure 4.10 (b) (courbe noire)

qui inclut la contribution des SP mais aussi de la lumière non plasmonique et tient compte du système d'imagerie (*4*).

Il est important de rappeler que le couplage en SP est un processus cohérent dans lequel les oscillations conjointes du nuage électronique à la surface du film métallique s'ajoutent de manière cohérente. On obtient ainsi un anneau plasmonique très bien défini dans le plan de Fourier. La cohérence du premier ordre de la source, le centre NV, peut être estimée théoriquement grâce à ses caractéristiques spectrales : $L_{\text{cohérence}} = \langle\lambda\rangle^2/\Delta\lambda \approx 4$ µm. Le fait que cette longueur soit supérieure à la longueur de propagation L_{SP} explique en partie le bon accord observé entre théorie et expérience et renforce l'hypothèse selon laquelle la cohérence spatiale du premier ordre de la source est bien préservée lors de la propagation du plasmon de surface le long du film.

4.3.4. Mesures d'autocorrélation et cohérence du second ordre

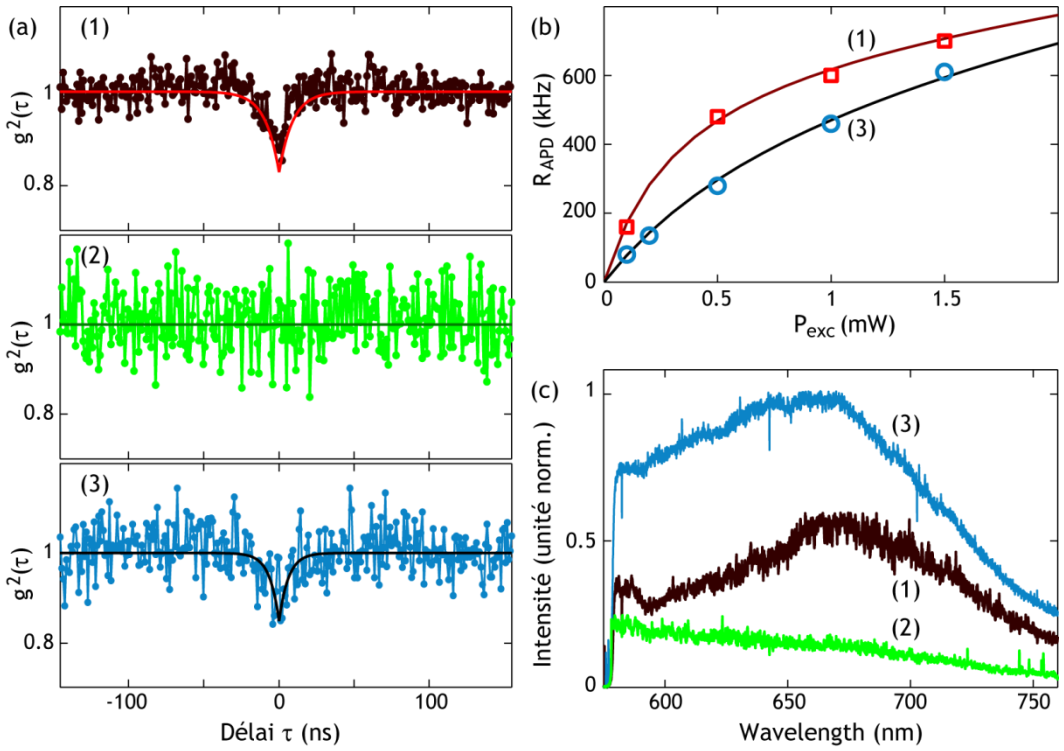


Figure 4.11 : Fonction d'autocorrélation (a), courbe de saturation (b) et spectre (c) de la lumière émise par la sonde active dans trois situations différentes : (1) en champ proche face au verre, détection au niveau du bout de la pointe, (2) en champ proche face à l'or, détection dans le plan direct, au niveau du bout de la pointe, (3) en champ proche face à l'or, détection dans le plan de Fourier, au niveau du cercle plasmonique. Les courbes rouges et noires en (a.1) et (a.3) respectivement sont une modélisation des données expérimentales, de même que les courbes pleines en (b). Tiré de (*10*).

Comme nous l'avons dit précédemment, l'étude de la cohérence du second ordre passe par la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'intensité collectée $g^{(2)}(\tau)$.

Dans un premier temps, la sonde active est placée en champ proche au-dessus de la zone de l'échantillon non recouverte par le film d'or pour caractériser la fluorescence des centres NV transmise à travers le verre. Le premier cadre de la Figure 4.11 (a) présente la courbe d'autocorrélation de l'intensité émise par la sonde active. Du dégroupement de photons est bien visible. La valeur au délai nul vaut approximativement 0.8. Pour en déduire le nombre de centres NV contenus dans le nano-diamant en bout de pointe, on utilise la modélisation dans laquelle on tient compte du bruit (3.9), soit :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \frac{\rho^2}{N} e^{-\gamma\tau} \tag{4.4}$$

où N est le nombre de centres NV, $\rho = S/(S+B)$ (avec S le signal provenant des NV et B le bruit de fond) et $\gamma = r + 1/T$ (avec r le taux de pompage et T la durée de vie de l'émetteur). Le meilleur ajustement aux données (courbe rouge en a.1) donne : ρ^2/N = 0.18 et γ = 0.11 ns^{-1}.

Face au verre, ρ est quasiment égal à 1 car il y a peu de source de bruit parasite. Sa valeur exacte est déduite de la courbe de saturation du nano-diamant, qui mesure le taux de comptage sur l'APD R en fonction de P, la puissance d'excitation en bout de la pointe (Figure 4.11 (b.1)). Pour une source à deux niveaux, le comportement à saturation suit (*14*) :

$$R(P) = \frac{R_{sat} P}{P + P_{sat}} \tag{4.5}$$

Lorsque l'on considère N systèmes à deux niveaux ayant tous la même dynamique, (R_{sat} et P_{sat} sont identiques pour tous les centres), la formule (4.5) est modifiée comme :

$$R_N(P) = N \cdot \frac{R_{sat} P}{P + P_{sat}} \tag{4.6}$$

En réalité, les centres étant orientés de manière différente par rapport à l'excitation, leur réponse va varier légèrement d'un centre à l'autre mais en restant dans les mêmes ordres de grandeur. Enfin, on tient compte du bruit de fond en ajoutant un terme proportionnel à la puissance d'excitation, $\eta \cdot P$.

Finalement, les données de la Figure 4.11 (b.1) sont modélisées par l'équation :

$$R_N(P) = N \cdot \frac{R_{sat} P}{P + P_{sat}} + \eta \cdot P \tag{4.7}$$

avec $N \cdot R_{sat}$ = 720 kHz, P_{sat} = 0.34 mW et η = 80 kHz/mW.

Alors, en identifiant $S = NR_{sat}P/(P + P_{sat})$ et $B = \eta P$, il est possible de calculer ρ en fonction de la puissance d'excitation. La puissance de travail pour toute l'expérience est de P = 0.1 mW, alors ρ = 0.95. Cela nous permet d'en déduire le nombre de centres NV formant la sonde active, soit N = 5. De plus, comme on travaille loin de la saturation ($P < P_{sat}$), r peut être négligé et on détermine grâce à γ, T_o = 9 ns, en accord avec des valeurs déjà obtenues précédemment (3.3.2).

Dans un deuxième temps, une nouvelle courbe de $g^{(2)}$ est mesurée en champ proche, lorsque la sonde active fait face au film d'or. Elle est représentée Figure 4.11 (a.2). Aucun creux de dégroupement de photons n'est observé. Cependant, il ne faudrait pas conclure de cela que la cohérence du second ordre est perdue lors de la propagation plasmonique le long du film. En effet, nous avons déjà remarqué que le signal analysé est collecté sur une zone de faible extension centrée sur le bout de la pointe (marquée par un cercle noir sur la Figure 4.9 (a)). Dans cette zone, le signal est dominé par une émission incohérente intense due à la luminescence de l'or, qui masque le signal cohérent des centres NV. En effet, on reconnait sur le spectre mesuré dans ces conditions (c.2), la signature typique de la luminescence de l'or excité à 515 nm, contrairement à la courbe (c.1) enregistrée au-dessus du verre qui montre clairement la signature de l'émission de centres NV^-. Pour contourner ce problème, on se place dans le plan de Fourier comme expliqué à la fin du paragraphe 4.1.3. Notons, qu'en désalignant la zone de détection et la pointe, il serait sans doute aussi possible de se débarrasser du signal parasite. Cependant, comme le signal plasmonique est délocalisé sur plusieurs dizaines de microns-carrés dans le plan direct, la part d'intensité collectée serait toujours très faible.[38]

Dans le plan de Fourier, un masque opaque est ajouté pour bloquer la lumière autorisée (Figure 4.9 (c)). La nouvelle zone de collection dans le plan de Fourier est indiquée par un cercle jaune Figure 4.9 (c). Les mesures effectuées en changeant de plan de collection permettent de constater des différences frappantes. Le spectre obtenu dans cette nouvelle configuration est présenté Figure 4.11 (c.3). On retrouve très nettement le spectre du NV, bien que légèrement déformé par rapport au spectre original. Sans doute un peu de signal parasite est-il toujours collecté dans cette configuration, qui augmente la contribution des courtes longueurs d'onde. Mais il est aussi possible qu'il s'agisse d'une conséquence du couplage de la fluorescence des NV en SP qui modifie le poids des différentes composantes spectrales (*15*). Puisque l'on a « retrouvé » le signal des centres NV, on peut maintenant sonder ses propriétés de corrélation après couplage en SP. La courbe d'autocorrélation correspondante est montrée Figure 4.11 (a.3). Comme sur la courbe (a.1), le creux caractéristique du dégroupement de photons est clairement visible. On note cependant que les fluctuations de signal sont plus importantes qu'en (a.1). Cela est dû à une réduction de 80% du nombre de photons détectés sur la fenêtre temporelle d'intégration lorsque l'on passe du verre à l'or. On répète l'analyse précédente. Les

[38] On rappelle (voir 2.3.2) que la taille de la zone confocale est définie par le diamètre de la fibre optique de collection (50 μm) divisé par le grossissement du microscope (M=100).

données d'autocorrélation et le comportement à saturation (b.3) dans cette nouvelle situation sont modélisés par les équations (4.4) et (4.7) respectivement. On obtient : $\rho^2/N = 0.15$ et $\gamma = 0.16$ ns^{-1} et $N \cdot R_{sat} = 740$ kHz, $P_{sat} = 1$ mW et $\eta = 100$ kHz/mW, soit $\rho = 0.87$ pour P = 0.1 mW. On retrouve avec ces valeurs N = 5, ce qui signifie que l'ensemble des cinq centres NV que compte la sonde active se couple efficacement aux SP du film d'or sans altérer la cohérence du second ordre de la source quantique initiale. De la valeur de γ, on déduit une durée de vie réduite $T_{métal} = 6$ ns. Cette faible diminution de la durée de vie qui tombe pratiquement dans la barre d'erreur peut être attribuée au changement de la densité d'états électromagnétiques autour des émetteurs quantiques induit par la présence du film d'or.

4.3.5. Conclusion

En collectant la lumière d'origine plasmonique dans le plan de Fourier, on démontre que la cohérence du second ordre de la source quantique est bien conservée lors de la propagation du plasmon de surface le long du film. Les pertes subies lors de la propagation, accentuées par le fait que l'on a travaillé avec un film très fin pour ces expériences, ne modifient pas la fonction d'autocorrélation. La mise en évidence du comportement purement quantique des SP s'ajoute aux observations sur leur nature ondulatoire et souligne bien la dualité onde–particule fondamentale des plasmons de surface quantiques. La démonstration de cette nature duale des SP uniques ouvrent de nombreuses perspectives en plasmonique quantique, pour la réalisation de dispositifs plasmoniques intégrés pour le transfert de l'information quantique et la cryptographie quantique à deux dimensions.

4.4. Plasmonique quantique résolue spatialement

Le but de cette nouvelle expérience, présentée dans la référence (*5*), est de montrer que la manipulation du diamant sous forme de sonde active permet aussi de contrôler précisément la position de la source de SP uniques par rapport à une nanostructure plasmonique. On peut alors étudier l'influence de l'injection de SP en tel ou tel point déterminé de la surface. On notera que, chronologiquement, ces résultats ont été obtenus avant ceux de la partie 4.3 précédente, en collaboration avec Aurélien Cuche après la soutenance de sa thèse.

4.4.1. Description de l'expérience

La nanostructure utilisée pour cette preuve de principe est gravée par FIB dans un film d'or similaire à ceux des expériences précédentes mais plus épais (200 nm). Du fait de son épaisseur, le film est entièrement opaque excepté au niveau de la

nanostructure, un sillon annulaire gravé à travers toute l'épaisseur du film d'or (largeur du sillon : 150 nm, diamètre interne de l'anneau : 1.8 µm, voir Figure 4.12). L'opacité du film permet de s'affranchir du problème de la luminescence parasite de l'or, qui n'est plus transmise à travers le film dans ce cas. Cependant, pour la même raison, il n'y a plus de fuites radiatives des SP dans le verre, ce qui empêche d'utiliser la LRM pour la détection. On utilise donc la sonde active dans la configuration classique de SNOM en transmission avec un objectif travaillant à l'air (×60, NA = 0.95).

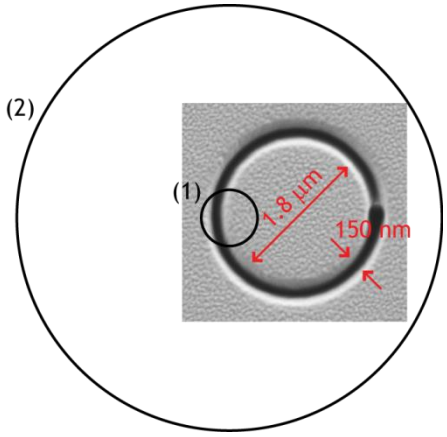


Figure 4.12 : Cliché MEB de la nanostructure étudiée. On a reporté sur l'image les dimensions caractéristiques. (1) et (2) représentent la taille relative des zones confocales de détection au niveau de l'échantillon obtenues pour les FOM de diamètre D1=50 µm et D2=365 µm respectivement. Le grossissement du microscope vaut M=60.

Une sonde active contenant deux centres NV^0 est préparée et déplacée au-dessus de la structure gravée dans le film de manière similaire à ce qui est décrit au paragraphe 4.2.2. La pointe est ensuite approchée et balayée en champ proche au-dessus de la structure. En chaque pixel, le signal en fluorescence transmis par l'échantillon est collecté dans le plan-image par une fibre optique multimode (FOM) connectée à l'APD. Le diamètre du cœur de la FOM définit l'étendue de la zone sur laquelle est collecté le signal dans le plan de l'échantillon. Dans cette expérience, on utilise deux FOM, que l'on note dans la suite 1 et 2, de diamètres de cœur très différents, respectivement 50 et 365 µm (voir Figure 4.12). Avec la FOM 1, seul le signal localisé autour de la pointe sur une zone de diamètre $d1 \approx 800$ nm peut être détecté. Alors, seul le signal courte-portée transmis lorsque la pointe se trouve à proximité de l'ouverture circulaire, c'est-à-dire la fluorescence en champ proche du nano-diamant, contribue à l'image SNOM. Au contraire, avec la FOM 2, il est possible de collecter le signal sur une zone de taille $d2 \approx 6$ µm, bien plus grande que la taille de la structure plasmonique. Dans ce cas, l'intensité collectée en chaque pixel correspond à la totalité du signal transmis par la structure quelque soit la position de la pointe. Cela signifie que le signal longue-portée associé aux SP se propageant de la pointe jusqu'au bord de la structure

devient lui-aussi visible. Les résultats obtenus avec les deux FOM sont présentés Figure 4.13 et commentés en détails au paragraphe suivant.

4.4.2. Résultats

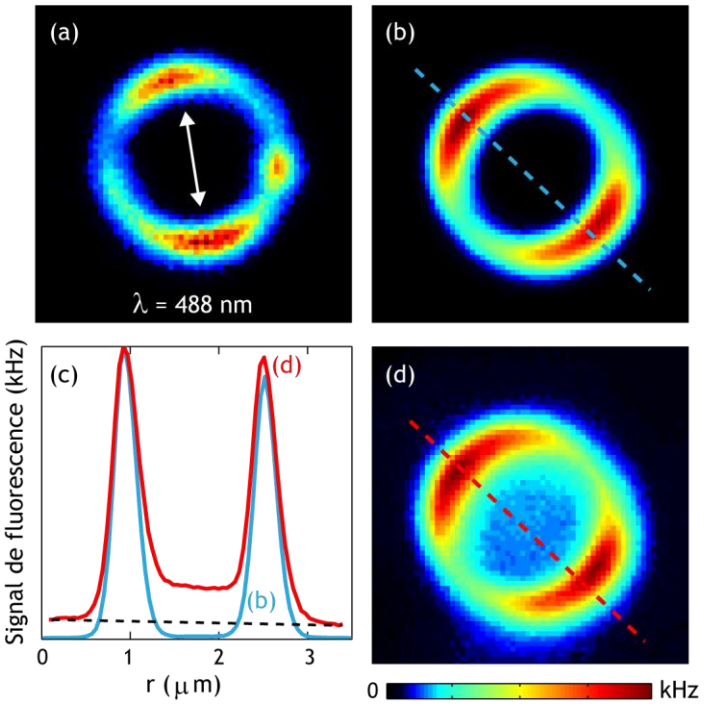


Figure 4.13 : Cartographies optiques (3×3 µm²) obtenues en balayant la pointe en champ proche au-dessus d'une nanostructure annulaire gravée dans un film d'or. (a) Signal optique non filtré, dominé par l'excitation à 488 nm, détecté par la FOM 1. (b) Signal optique filtré dans la bande passante des NV⁰ (607±35 nm), détecté par la FOM 1. (d) Signal optique filtré dans la bande passante des NV⁰ (607±35 nm), détecté avec la FOM 2. (c) Coupes de l'intensité normalisée détectée avec la FOM 1 (bleu) et 2 (rouge) dans la direction de polarisation de l'émission des centres NV (lignes pointillées images (b) et (d)). Tiré de (*5*).

L'image (a) est prise sans filtre, c'est-à-dire le signal détecté est dominé par la lumière d'excitation à 488 nm, avec la FOM 1. On observe une structure en deux lobes dont la direction (indiquée par la double flèche en (a)) est alignée avec la direction de polarisation de la lumière-laser incidente. L'image (b), collectée avec la même FOM, est filtrée spectralement autour de 607±35 nm. Par conséquent, le signal est cette fois-ci dominé par la fluorescence des NV⁰. On retrouve une structure présentant deux lobes de polarisation. Le fait que la direction soit inclinée par rapport à celle de l'excitation prouve bien que l'on détecte le signal

provenant des centres NV. En effet, s'il s'agissait du signal parasite de la pointe, la direction de polarisation serait identique sur les deux images (voir Figure 4.17 et texte). Comme pour les images LRM de la Figure 4.7, la sonde utilisée est composée de deux centres NV. Cependant, on observe dans ce cas une direction de polarisation claire contrairement aux images LRM qui montraient, elles, une émission de lumière isotrope. Cela laisse supposer que, dans le nano-diamant utilisé ici, la combinaison des dipôles de transition associés aux deux centres engendre probablement une forte composante horizontale, parallèle au plan de l'échantillon et alignée avec la direction de polarisation déterminée. En effet, seule la composante tangentielle d'un dipôle peut générer une figure en deux lobes.

Comparons maintenant l'image (b) avec l'image (d) de la Figure 4.13. L'image (d) est filtrée dans la bande spectrale des NV, mais mesurée avec la FOM 2. Si l'on compare les coupes des images (b) et (d), normalisées par le maximum de signal collecté au niveau du sillon (Figure 4.13 (c)), on observe, pour la courbe rouge correspondant à l'image (d), une hausse du signal en tout point, en particulier à l'extérieur de la structure. On attribue cette hausse à une augmentation du bruit de fond (ligne noire pointillée en (c)) à cause de la taille beaucoup plus grande de la zone de collection. Cependant, la hausse de signal à l'intérieur de la cavité circulaire est bien supérieure à la simple augmentation du signal de fond, ce qui suggère une origine différente pour ce signal. Comme nous l'avons dit, ce signal correspond au signal des SP créés par l'interaction des émetteurs quantiques de la pointe avec le film d'or et détectés par la FOM 2 après propagation et diffraction par les bords de la structure. Pour chaque position de la pointe à l'intérieur de la nanostructure, déterminée à 50 nm près dans les deux directions, on détecte grâce à la FOM 2, le signal plasmonique excité par la sonde active. On démontre ainsi par cette expérience notre capacité à contrôler très précisément le point d'injection des plasmons de surface dans une cavité plane circulaire. Les images obtenues avec le modèle présenté juste après permettent de confirmer cette interprétation.

4.4.3. Modélisation

Pour réaliser la modélisation des cartes de l'intensité collectée $I(\overrightarrow{r_0})$où $\overrightarrow{r_0}$ est la position de la pointe, les contributions courte (non plasmonique) et longue-portée (plasmonique) identifiées précédemment sont décrites de manière séparée.
Cela permet de calculer, dans chaque cas, le champ électrique diffusé au niveau de la nanostructure pour chaque position $\overrightarrow{r_0}$ de la pointe. En tenant compte ensuite de la propagation dans le microscope, on détermine $i(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'})$ qui correspond à la distribution d'intensité dans le plan-image du microscope. Grâce à ces distributions, on reconstruit ensuite la cartographie SNOM, pour laquelle l'intensité $I(\overrightarrow{r_0})$ mesurée en chaque pixel (c'est-à-dire pour chaque position de la pointe) correspond au signal collecté dans chaque cas dans le plan-image du microscope, filtré spatialement par la FOM de collection (Figure 4.14).

Dans un premier temps, la réponse plasmonique du film est négligée et on s'intéresse uniquement au champ proche émis par un dipôle équivalent (associé à l'ensemble des NV de la pointe) qui se couple en lumière propagative au niveau du sillon circulaire de rayon *R*. Cette situation est représentée Figure 4.14 (a) et correspond à la sonde active se trouvant en face du sillon percé. Pour décrire la diffusion du champ proche vers le champ lointain sur les bords de l'anneau, on suppose que le sillon agit localement comme un filtre ne laissant passer que les polarisations qui lui sont perpendiculaires (*16*). L'existence d'une composante du dipôle-source $\vec{p}_{\parallel}$ dans le plan de l'échantillon est indispensable pour collecter un signal après l'échantillon. Dans ce cas, le champ $\vec{E}_{NV}$ créé par le dipôle de la pointe en un point $\overrightarrow{r_0}$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\vec{E}_{NV}(\overrightarrow{r_0}) \propto \left(\vec{p}_{\parallel} \cdot \frac{\overrightarrow{r_0}}{|\overrightarrow{r_0}|}\right)\frac{\overrightarrow{r_0}}{|\overrightarrow{r_0}|} \cdot e^{-\varepsilon(R-|\vec{r}_0|)^2} \tag{4.8}$$

où le terme exponentiel permet de tenir compte simplement de la largeur finie de l'ouverture. *R* est le rayon de la structure, ε est choisi pour que le modèle s'ajuste correctement aux données expérimentales. Ainsi, la contribution non plasmonique peut être traduite par un point-source situé en F (de coordonnée $\overrightarrow{r_0}$). La fonction-réponse F_m du microscope permet de tenir compte la diffraction des lentilles (obj, LT) lors de l'imagerie. La distribution d'intensité obtenue dans le plan-image du microscope $i_{NV}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'})$ pour chaque position $\overrightarrow{r_0}$ de la pointe s'écrit alors :

$$i_{NV}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'}) = \left| E_{NV}(\overrightarrow{r_0}) \cdot F_m\left(\frac{\overrightarrow{r'}}{M} + \overrightarrow{r_0}\right)\right|^2 \tag{4.9}$$

où $\overrightarrow{r'}$ sont les coordonnées dans le plan-image et *M* le grossissement du microscope. Pour un point-source, cette distribution est une fonction d'Airy (Figure 4.14 (a)).

L'intensité collectée en chaque pixel $I_{NV}(\overrightarrow{r_0})$, c'est-à-dire en chaque position de la pointe correspond à la convolution de l'intensité dans le plan-image $i_{NV}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'})$ avec le filtre spatial f_S que constitue la FOM, c'est-à-dire :

$$I_{NV}(\overrightarrow{r_0}) = \int i_{NV}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'}) \cdot f_S(\overrightarrow{r'}, \overrightarrow{r_0})\, d\overrightarrow{r'} \tag{4.10}$$

avec f_S est une fonction-porte décrite par :

$$f_S(\overrightarrow{r'}, \overrightarrow{r_0}) = \Pi\left(\left|\frac{\overrightarrow{r'}}{M} - \overrightarrow{r_0}\right|\right) = \begin{cases} 1, & \left|\frac{\overrightarrow{r'}}{M} - \overrightarrow{r_0}\right| < \frac{D_i}{2M} \\ 0, & \left|\frac{\overrightarrow{r'}}{M} - \overrightarrow{r_0}\right| \geq \frac{D_i}{2M} \end{cases} \tag{4.11}$$

avec D*i* (i = 1, 2) est le diamètre de la FOM i.

Dans le cas de ce signal non plasmonique, pour lequel le maximum d'intensité dans le plan-image se trouve aligné avec la FOM (Figure 4.14 (a)), l'utilisation de la FOM 1 ou 2 ne va pas changer l'aspect qualitatif de la cartographie d'intensité collectée résultant de la transmission du champ proche de la pointe par l'anneau. C'est ce que l'on observe sur les deux images (b) et (d) de la Figure 4.13, pour lesquelles les distributions d'intensité au niveau de l'anneau ont la même allure, comparable aussi à la distribution calculée Figure 4.16 (a). Pour ce calcul, le dipôle est horizontal, orienté à 45° par rapport à l'axe des ordonnées. Au vu du modèle choisi, un dipôle vertical ne produirait aucun signal transmissible par l'anneau.

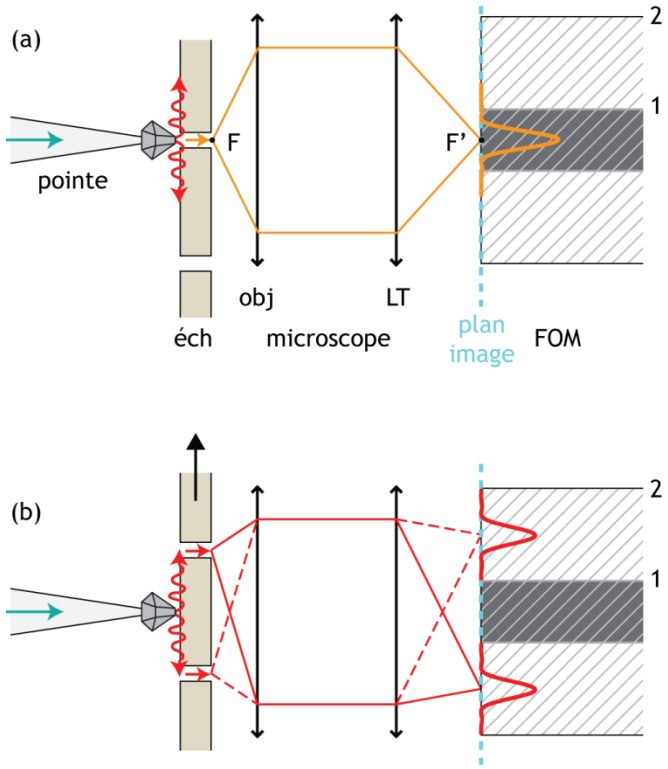


Figure 4.14 : Schéma de la propagation de la lumière émise par la sonde active (a) lorsqu'elle se trouve au-dessus du sillon percé (lumière directe, rayons orange) ou (b) lorsqu'elle fait face au film d'or opaque (lumière plasmonique, rayons rouges). Le point F' est le conjugué dans le plan-image du point F par le microscope (objectif (obj) et lentille-tube (LT)) Le rectangle grisé (1) (respectivement hachuré (2)) schématise la FOM 1 (respectivement 2). Dans le cas (a), la lumière transmise est collectée par les 2 FOM pour être envoyée sur l'APD alors qu'en (b), seule la FOM 2 détecte un signal.

Dans un second temps, on s'intéresse au signal plasmonique résultant de la diffusion par les bords de la structure du champ plasmonique lancé par le dipôle de la sonde active à l'intérieur de la structure, c'est-à-dire lorsque la sonde fait face au film d'or. Cette situation est représentée Figure 4.14 (b). La luminescence des centres NV se couple en plasmons de surface qui se propagent sans fuites radiatives jusqu'au bord de la structure où ils sont renvoyés vers le champ lointain. Ce cas est plus compliqué puisque au lieu d'un point-source unique, pour une position donnée de la pointe, chaque point $\vec{R}(\alpha)$ de l'anneau se comporte comme une source de lumière ponctuelle située hors de l'axe optique et dont le champ émis dépend du signal plasmonique qui l'atteint.

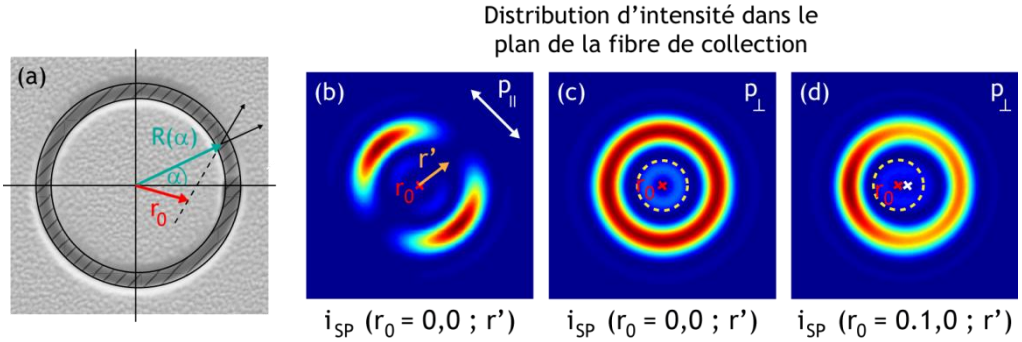


Figure 4.15 : (a) Détail des coordonnées utilisées pour la suite. (b–d) Distributions d'intensité $i_{SP}(\vec{r_0},\vec{r'})$ (4.15) dans le plan-image du microscope où est située la FOM de collection, pour un dipôle horizontal orientée selon la double flèche (b) et pour un dipôle vertical (c) (d) et pour différentes positions r_0 de la pointe (marquée par une croix rouge). Le cercle pointillé apparaissant sur les images (c) et (d) indique la position de la FOM 1, à tout instant alignée avec la pointe. La FOM 2 englobe quant à elle la totalité de l'image. La configuration expérimentale peut être retrouvée sur la Figure 4.14 (b).

Pour déterminer le signal émis par chaque point de l'anneau, on commence par déterminer en tout point $\vec{r}$ de l'échantillon, le champ électrique plasmonique $\vec{E}_{SP}(\vec{r}-\vec{r_0})$ excité par le dipôle de la sonde active situé en $\vec{r_0}$.

Pour un dipôle vertical $p_\perp$, ce champ s'écrit:

$$\vec{E}_{SP}^{\perp}(\vec{r}-\vec{r_0}) \propto \frac{e^{ik_{SP}|\vec{r}-\vec{r_0}|}}{\sqrt{|\vec{r}-\vec{r_0}|}}\, p_\perp \frac{(\vec{r}-\vec{r_0})}{|\vec{r}-\vec{r_0}|} \qquad (4.12)$$

et pour un dipôle horizontal $\overrightarrow{p_{\parallel}}$:

$$\vec{E}_{SP}^{\parallel}(\vec{r}-\overrightarrow{r_0}) \propto \frac{e^{ik_{SP}|\vec{r}-\overrightarrow{r_0}|}}{\sqrt{|\vec{r}-\overrightarrow{r_0}|}} \left(\overrightarrow{p_{\parallel}} \cdot \frac{(\vec{r}-\overrightarrow{r_0})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r_0}|}\right) \frac{(\vec{r}-\overrightarrow{r_0})}{|\vec{r}-\overrightarrow{r_0}|} \tag{4.13}$$

où $k_{SP} = k'_{SP} + i \cdot k''_{SP}$ est le vecteur d'onde du SP.

Pour décrire ensuite la diffusion du SP en lumière propagative en chaque point de l'anneau, on utilise la même approximation que précédemment, c'est-à-dire que seules les composantes du champ électrique du SP perpendiculaires au bord de l'anneau se couplent en photons radiatifs. Alors, le signal propagatif émis par chaque point du sillon est défini par :

$$\vec{E}_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \vec{R}(\alpha)\right) = \left(\vec{E}_{SP}\left(\vec{R}(\alpha)-\overrightarrow{r_0}\right) \cdot \frac{\vec{R}(\alpha)}{\left|\vec{R}(\alpha)\right|}\right) \frac{\vec{R}(\alpha)}{\left|\vec{R}(\alpha)\right|} \tag{4.14}$$

où $\vec{R}(\alpha)$ sont les coordonnées (dans le plan de l'échantillon) des points de l'anneau de rayon R, repérés par l'angle α et $\overrightarrow{r_0}$ est la position de la pointe (à l'intérieur de la structure) qui génère cette distribution (voir Figure 4.15 (a)). $\vec{E}_{SP}\left(\vec{R}(\alpha)-\overrightarrow{r_0}\right)$, le champ plasmonique au point $\vec{R}(\alpha)$ est défini par (4.13) ou (4.14).

Maintenant, de la même manière que précédemment en (4.9), on peut propager ce champ dans le microscope de manière cohérente pour obtenir $i_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'}\right)$ la distribution de l'intensité dans le plan-image du microscope pour chaque position $\overrightarrow{r_0}$ de la pointe, soit :

$$i_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'}\right) = \left| \oint \vec{E}_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \vec{R}(\alpha)\right) \cdot F_m\left(\frac{\overrightarrow{r'}}{M} + \vec{R}(\alpha)\right) d\alpha \right|^2 \tag{4.15}$$

On a toujours F_m la fonction-réponse du microscope, M le grossissement et $\overrightarrow{r'}$ les coordonnées dans le plan-image.

Trois exemples de distribution, l'une pour un dipôle horizontal situé au centre de l'anneau, les autres pour un dipôle vertical au centre de la structure et décalé de 100 nm sont présentés Figure 4.15 (b), (c) et (d) respectivement. Ces distributions correspondent au signal que l'on pourrait observer en plaçant une caméra CCD au plan-image du microscope.

Ce que l'on mesure nous est le signal collecté par une FOM située dans ce plan pour chaque position $\overrightarrow{r_0}$, soit une intégrale de l'intensité filtrée spatialement par le cœur de la fibre. On observe que le maximum de signal n'est plus situé au centre du plan-image. Par conséquent, l'emploi de l'une ou l'autre des FOM aura un impact sur le signal collecté. Sur les distributions (b) et (c), la zone couverte par la FOM 1 est représentée par un cercle pointillé. Comme attendu, on observe que l'intensité collectée dans cette situation est quasiment nulle. On retrouve le

résultat expérimental de la Figure 4.13 (b), c'est-à-dire que la FOM 1 ne permet pas de collecter de signal d'origine plasmonique. Au contraire, la zone délimitée par la FOM 2 couvre l'ensemble du plan-image. Toute l'intensité est collectée et on obtient un signal non nul sur la cartographie SNOM.

Notons qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'ouverture numérique de la FOM de collection. En effet, les angles mis en jeu au niveau du plan de collection sont très faibles par rapport à l'angle maximum de collection, contrairement à ce que peut laisser penser la représentation de la Figure 4.14. Par de simples considérations d'optique géométrique, il est possible de déterminer l'angle maximum θ_{out} que font les rayons lumineux avec l'axe optique en sortie de microscope :

$$\sin(\theta_{out}) = \frac{\mathrm{NA}}{n \cdot \mathrm{M}} \tag{4.16}$$

avec NA l'ouverture numérique et M le grossissement de l'objectif utilisé et n l'indice du milieu dans lequel travaille l'objectif. Pour l'objectif à air utilisé ici (NA = 0.95, M = 60), $\sin(\theta_{out}) \approx 0.02 \ll 0.2$ l'ouverture numérique des FOM utilisées.

Finalement, le signal en chaque pixel peut être calculé par :

$$I_{SP}(\overrightarrow{r_0}) = \int i_{SP}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'}) \cdot f_S(\overrightarrow{r'}, \overrightarrow{r_0})\, d\overrightarrow{r'} \tag{4.17}$$

où $i_{SP}(\overrightarrow{r_0}, \overrightarrow{r'})$est la distribution d'intensité calculée par (4.14) et f_S représente le filtrage spatial induit par la FOM, défini par l'équation (4.11).

Les cartographies complètes de la contribution plasmonique obtenues avec la FOM 2 pour un dipôle horizontal orienté à 45° et pour un dipôle vertical sont présentées Figure 4.16 (b) et (c) respectivement. Le calcul est effectué pour une lumière monochromatique à 700 nm. Les caractéristiques du plasmon de surface sont approximées par $n_{SP} = 1$ et $L_{SP} = 10$ µm. Cependant, on notera que ce calcul plasmonique n'est pas valable lorsque la pointe est trop proche du sillon ($r_0 \sim R$). En effet, avec le modèle utilisé, le champ plasmonique diverge au niveau du sillon (zone hachurée sur la figure).

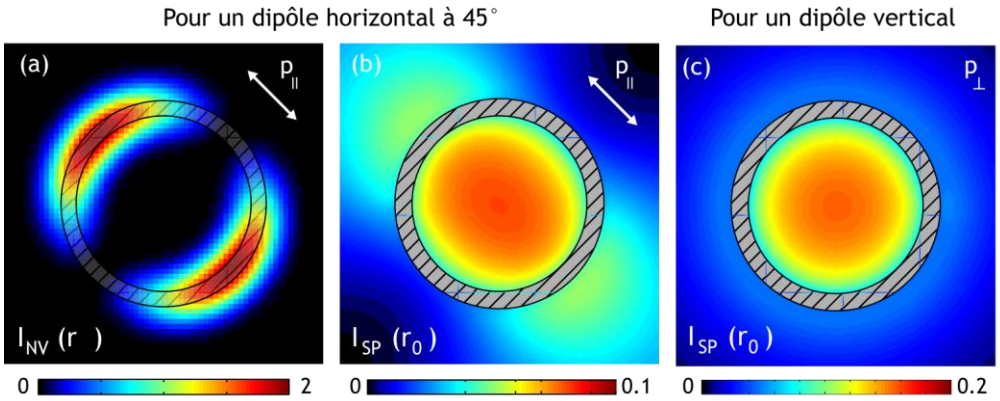


Figure 4.16 : Simulations numériques (a) Cartographie confocale $I_{NV}(\overrightarrow{r_0})$de la contribution non plasmonique de la fluorescence du dipôle de la pointe (dipôle horizontal orienté selon la double flèche) transmise directement à travers l'anneau. Tiré de (5). (b) Cartographie confocale $I_{SP}(\overrightarrow{r_0})$ de la contribution plasmonique pour un dipôle horizontal orienté selon la double flèche. (c) Cartographie confocale $I_{SP}(\overrightarrow{r_0})$de la contribution plasmonique pour un dipôle vertical. L'échelle de couleurs sur l'image (a) ne peut pas être comparée à celle des images (b), l'intensité relative des contributions plasmonique et non plasmonique doit être déterminée empiriquement.

Pour ces calculs, on a supposé que la résolution optique du dispositif expérimental est infinie, ce qui signifie que la fonction-réponse du microscope F_m n'est plus une fonction d'Airy mais est remplacée par une fonction piquée au point d'observation $\delta\left(\overrightarrow{r'}/M + \vec{R}(\alpha)\right)$. De cette manière, l'intégrale sur $\overrightarrow{r'}$ disparait et l'expression précédente (4.17) peut être réécrite de manière simplifiée :

$$I_{SP}(\overrightarrow{r_0}) \approx \oint d\alpha \left|\vec{E}_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \vec{R}(\alpha)\right)\right|^2 \tag{4.18}$$

Cette expression ressemble à celle utilisée pour la simulation publiée dans (5) donnée par :

$$I_{SP}(\overrightarrow{r_0}) \approx \left|\oint d\alpha\, \vec{E}_{SP}\left(\overrightarrow{r_0}, \vec{R}(\alpha)\right)\right|^2 \tag{4.19}$$

La nouvelle modélisation (4.18), plus proche de la réalité, fait disparaitre l'intégration cohérente sur l'ensemble des composantes du champ. Pour obtenir le signal en chaque pixel, on suppose que chaque point du sillon annulaire émet de manière indépendante, c'est pourquoi il n'y a pas de franges dans ces nouvelles images (Figure 4.16 (b) et (c)).

4.4.4. Test complémentaire

Un test complémentaire est effectué pour montrer que le signal plasmonique détecté au centre de la nanostructure est bien attribuable aux SP quantiques excités par la sonde active et non à une autre source classique de SP. On pourrait penser en particulier aux SP générés par la luminescence de l'or excitée à 488 nm.

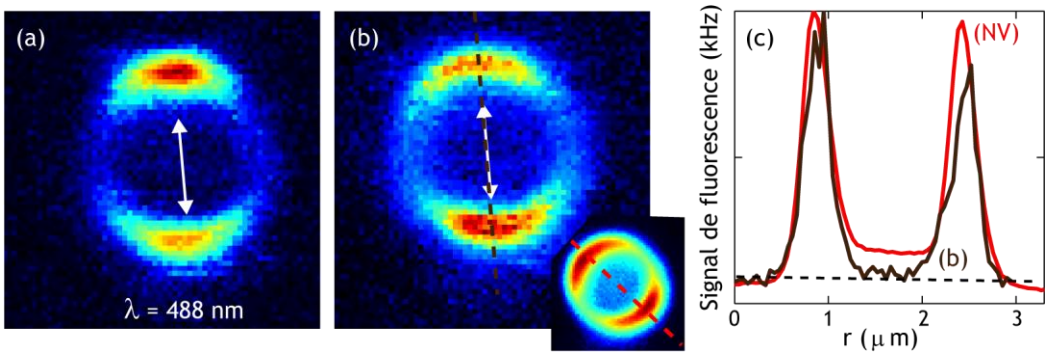


Figure 4.17 : Cartographies optiques (3×3 μm²) obtenues avec la FOM 2 pour une pointe diélectrique seule, sans nano-diamant. (a) Image mesurée à 488 nm. (b) Image filtrée dans la bande spectrale des NV (607±35 nm). Pour faciliter la comparaison, la Figure 4.13 (d) obtenues pour la sonde active fonctionnalisée avec un nano-diamant contenant deux centres NV a été reproduite en encart. (c) Coupes de l'intensité normalisée détectée pour la pointe sans diamant (ligne pointillée marron en (b)) et pour une sonde active (pointillés rouge encart).

Pour réaliser ce test complémentaire, une pointe diélectrique non métallisée et sans nano-diamant attaché à son extrémité est approchée de la même structure gravée dans le film. Les images sont mesurées avec la FOM de grand diamètre et présentées Figure 4.17. L'image (a) est prise sans filtre, c'est-à-dire dominée par l'excitation à 488 nm injectée dans la pointe. Comme sur la Figure 4.13 (a), on observe une structure en deux lobes qui caractérise la direction de polarisation de la lumière-laser incidente. La seconde image (b) est filtrée autour de 607±35 nm mais, comme il n'y a pas de diamant, la lumière collectée lorsque la pointe est face au sillon est due en partie à la lumière parasite émise par la pointe mais sûrement en majorité à la luminescence de l'or excité par le laser. On retrouve la même direction de polarisation que sur l'image (a), ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un signal lié à la pointe. L'image est bruitée car l'intensité du signal est très faible. La coupe normalisée du signal obtenu sur l'image (b) est comparée à celle obtenue pour la sonde active à deux centres NV (image en encart dans la figure (b)). On observe à l'extérieur de la structure une hausse du signal similaire sur les deux courbes. On rappelle qu'elle avait été attribuée à l'augmentation du bruit de fond avec la taille de la zone de collection, ce que cette observation tend à confirmer. Par

contre, on ne retrouve pas de hausse de signal manifeste au niveau du centre, ce qui prouve que c'est bien la présence de centres NV au niveau de la pointe qui génère un signal plasmonique détectable. De plus, ce signal est de nature quantique puisque la source l'est aussi.

Nous avons démontré que le signal collecté lorsque la pointe se situe du centre de la structure est généré par le couplage au film d'or des photons émis par les deux centres NV de la sonde active. Au vu de la durée de vie des centres NV déterminée autour de 9 ns dans les expériences précédentes, on peut dire qu'à chaque instant au maximum deux SP se propagent sur le film à l'intérieur du résonateur plasmonique. En effet, en 9 ns, la lumière parcourt un peu moins de trois mètres, ce qui est bien plus que la taille de notre résonateur (1.8 µm de diamètre) et même que tout le trajet optique jusqu'à la détection. Ainsi, grâce au résultat du paragraphe 4.3, on peut avancer que le signal collecté au centre du résonateur présente la même statistique que celui collecté directement au niveau du sillon percé.

4.5. Conclusion et perspectives

Les résultats de ce chapitre montrent que la sonde active mise en œuvre à partir d'un nano-diamant contenant un nombre réduit de centres NV se couple de manière efficace aux plasmons de surface de l'or à l'interface entre l'air et l'or. De plus, la propagation le long du film d'or ne dégrade pas la cohérence quantique de cette source, ce qui permet d'envisager des expériences de plasmonique quantique plus complexes. Il est aussi intéressant de remarquer que la mise en œuvre en sonde active permet d'utiliser une grande variété de techniques (LRM ou SNOM), sur des échantillons fins comme sur des échantillons épais, avec un contrôle très précis sur la position de l'émetteur quantique.

Les expériences menées suggèrent de nombreuses pistes pour la poursuite du travail, à la fois pour l'amélioration du dispositif expérimental que pour la suite à donner aux expériences.

Tout d'abord, nous avons vu tout au long de ce chapitre que nous avons dû sans cesse faire face du problème de la luminescence parasite de l'or qui a tendance à noyer les signaux utiles sous le bruit. Or, l'échelle de temps de ce signal (<1 ns) est bien plus faible que la durée de vie des centres NV. Ainsi, on pourrait envisager de travailler sous excitation pulsée avec un filtrage temporel pour s'affranchir une bonne fois pour toute de la contribution de la luminescence de l'or (*17*).

Une autre perspective de développement expérimental concerne la mise en place d'un nouveau corrélateur HBT. Cela permettra grâce à l'utilisation de supports de fibre motorisés pilotés par Labview, de positionner précisément deux zones de collection différentes sur le cercle plasmonique dans le plan de Fourier (Figure 4.18). Ainsi, on pourra réaliser des mesures de corrélation spatiales entre différentes directions de propagation puisque le signal collecté en chaque point

correspond à une moyenne sur toutes les distances de propagation mais dans une direction bien définie. On pourra ainsi déterminer pour une pointe composée de plusieurs centres NV si le couplage des centres NV est identique dans toutes les directions de propagation. Dans le cas d'un centre unique, on peut envisager une expérience de type *which path*. Enfin, on peut aussi imaginer adapter le système pour la collection dans le plan-image, ce qui permettrait par exemple, de désaligner la zone de collection et la pointe.

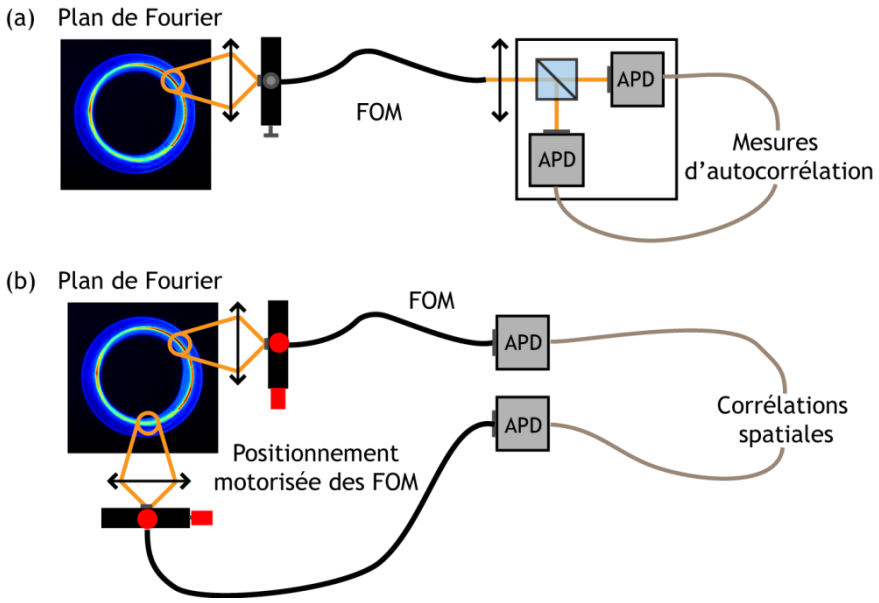


Figure 4.18 : Comparaison entre (a) le montage HBT existant, ici dans la configuration présentée en 4.3.4 et (b) le nouveau montage de corrélation développé en collaboration avec James Hulse stagiaire dans l'équipe Champ proche de novembre 2011 à juin 2012.

Dans la continuité des expériences menées et pour parfaire notre connaissance du système, il serait intéressant de réaliser une étude approfondie sur les propriétés de cohérence du premier ordre. Pour l'instant, nous avons montré que la cohérence du premier ordre est suffisamment élevée pour observer le caractère ondulatoire des SP sur les images obtenues en LRM sur un film fin. Cependant, la longueur de cohérence n'a pu être estimée qu'indirectement. Une étude plus directe pourrait être envisagée en utilisant des résonateurs plasmoniques circulaires de différentes tailles comme celui présenté au paragraphe 4.4. En collectant pour différentes positions de la pointe à l'intérieur de l'anneau, l'intensité diffusée par la nanostructure dans le plan direct ou dans le plan de Fourier et en analysant les figures d'interférences obtenues, il est possible de remonter à la longueur de cohérence de la source quantique (*18*).

Cette étude est en cours. Pour l'instant, j'ai pu obtenir quelques résultats préliminaires sur une structure annulaire gravée dans un film fin (Figure 4.19). Le comportement attendu était que la présence de l'anneau diffuse une part du signal plasmonique se propageant sur le film vers le champ lointain, entrainant ainsi des interférences visibles dans le plan de Fourier. Cependant, à cause de la luminescence intense de l'or, aucune modulation de signal n'est visible. De plus, il est possible que les sillons très étroits ne perturbent pas suffisamment la propagation pour créer une figure d'interférence distinguable au milieu des autres sources de signal : cercle plasmonique correspondant aux fuites radiatives des SP tout le long du film et lumière autorisée intense due à la luminescence parasite de l'or. Nous avons dans l'idée de poursuivre ces expériences mais avec des structures gravées dans un film épais pour supprimer à la fois les fuites radiatives et la luminescence de l'or. On pense qu'il sera alors possible de distinguer les interférences attendues.

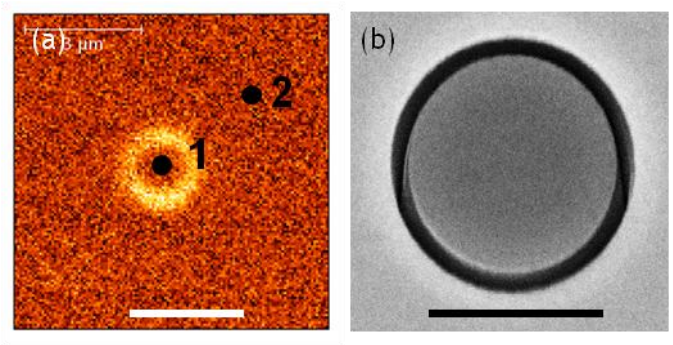


Figure 4.19 : Illustration du type de structures avec lesquelles on souhaite étudier la cohérence du premier ordre. Il s'agit d'un sillon circulaire percé par FIB dans un film d'or. Ici, il s'agit d'un film fin. (a) Image en fluorescence du signal transmis à travers le film pour une excitation par une sonde active à base de nano-diamant. Le bruit de fond est très élevé car on collecte la luminescence du film d'or. L'échelle indique 3 µm. Les positions 1 et 2 marquent les endroits où ont été effectuées les mesures de LRM, on ne note aucune différence entre ces images que la pointe soit dans le résonateur ou à l'extérieur. (b) Cliché MEB de la structure L'échelle indique 2 µm.

Bibliographie du chapitre

1. A. Drezet *et al.*, Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons, *Materials Science and Engineering: B* **149**, 220 (2008).

2. B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D. W. Pohl, Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons, *Physical Review Letters* **77**, 1889 (1996).

3. H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* (Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, Springer-Verlag, 1988).

4. A. Hohenau *et al.*, Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit, *Optics express* **19** 25749(2011).

5. A. Cuche, O. Mollet, A. Drezet, S. Huant, "Deterministic" quantum plasmonics, *Nano letters* **10**, 4566 (2010).

6. A. Mooradian, Photoluminescence of metals, *Physical Review Letters* **22**, 185 (1969).

7. S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, O. Benson, Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature., *Nano letters* **9**, 1694 (2009).

8. F. Kaiser *et al.*, Polarization properties of single photons emitted by nitrogen-vacancy defect in diamond at low temperature, arXiv:0906.3426v1 (2009).

9. O. Mollet, A. Cuche, A. Drezet, S. Huant, Leakage radiation microscopy of surface plasmons launched by a nanodiamond-based tip, *Diamond and Related Materials* **20**, 995 (2011).

10. O. Mollet, S. Huant, G. Dantelle, T. Gacoin, A. Drezet, Quantum plasmonics: Second-order coherence of surface plasmons launched by quantum emitters into a metallic film, *Physical Review B* **86**, 045401 (2012).

11. H. Ditlbacher *et al.*, Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators, *Physical Review Letters* **95**, 257403 (2005).

12. A. V. Akimov *et al.*, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* **450**, 402 (2007).

13. G. Di Martino *et al.*, Quantum statistics of surface plasmon polaritons in metallic stripe waveguides, *Nano letters* **12**, 2504 (2012).

14. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, Stable solid-state source of single photons, *Physical review letters* **85**, 290 (2000).

15. R. Marty, C. Girard, A. Arbouet, G. Colas Des Francs, Near–field coupling of a point–like dipolar source with a thin metallic film: Implication for STM plasmon excitations, *Chemical Physics Letters* **532**, 100 (2012).

16. E. Lombard, A. Drezet, C. Genet, T. W. Ebbesen, Polarization control of non-diffractive helical optical beams through subwavelength metallic apertures, *New Journal of Physics* **12**, 023027 (2010).

17. A. W. Schell *et al.*, Single defect centers in diamond nanocrystals as quantum probes for plasmonic nanostructures, *Optics express* **19**, 645 (2011).

18. T. Wang, Electrical excitation of surface plasmons with a scanning tunneling microscope, Thèse Université Paris XI (2012).

Chapitre 5 : Sonde active à base de nanoparticules de YAG dopées au Cérium

Chapitre 5 : Sonde active à base de nanoparticules de YAG dopées au Cérium *161*

5.1. Nanoparticules de YAG dopées au Cérium **163**
5.1.1. Le matériau 163
5.1.2. Méthode de fabrication 165
5.1.3. Caractérisation des nanoparticules 168
5.1.4. Influence du taux de dopage en cérium 171
5.2. Réalisation d'une sonde active **174**
5.2.1. Dépôt en bout de pointe 174
5.2.2. Travail sur la résolution 177
5.3. Étude sur des nano-prismes **184**
5.3.1. Les nano-prismes 185
5.3.2. Description de l'expérience 186
5.3.3. Résultats préliminaires 189
5.3.4. Perspectives 193
Bibliographie du chapitre **194**

Ce chapitre présente mes recherches effectuées sur les sondes actives à base de nanoparticules de YAG dopées au cérium. Il se compose de trois parties présentant, dans un premier temps, le matériau, puis, la technique de fabrication des pointes et les améliorations envisagées et enfin, une expérience menée avec ces pointes sur des nano-prismes colloïdaux en or.

Le travail sur les pointes à base de nanoparticules d'oxyde dopé terre-rare a été initié au cours de la thèse d'Aurélien Cuche. Deux matériaux ont été étudiés à l'échelle de l'agrégat unique en vue d'une application en sonde active : le sesquioxyde de gadolinium dopé terbium (Gd_2O_3:Tb^{3+}) et le YAG dopé cérium (YAG:Ce^{3+}). Le taux de fluorescence faible des nanoparticules de Gd_2O_3:Tb^{3+} (dû à la longue durée de vie des états excités du terbium) n'a pas permis d'observer des nanoparticules uniques. Ce matériau a donc été abandonné au profit du YAG:Ce. Dans ce matériau, les niveaux excités ont une durée de vie beaucoup plus courte permettant la détection d'agrégats uniques. Durant sa thèse, Aurélien Cuche a travaillé à l'optimisation des paramètres de dépôt, à la caractérisation des agrégats obtenus et au développement de la méthode de fabrication des pointes (*1*). Ces résultats seront résumés au cours du chapitre. Quant à moi, mon travail sur les pointes a suivi deux axes : l'amélioration des propriétés de luminescence du matériau en jouant sur le dopage (présenté paragraphe 5.1.3) et les méthodes envisageables pour la mise en œuvre d'une sonde active de taille réellement nanométrique (détaillées au paragraphe 5.2.2). Je me suis ensuite intéressée à l'application de ces pointes pour des expériences de nanophotonique en champ proche (voir le paragraphe 5.3).

5.1. Nanoparticules de YAG dopées au Cérium

5.1.1. Le matériau

Le grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG *Yttrium Aluminum garnet*), de formule $Y_3Al_5O_{12}$, permet d'obtenir des cristaux luminescents lorsqu'il est dopé avec des ions terre-rare en substitution à l'yttrium. Suivant le dopant, le cristal prend différentes couleurs. Les phosphores à base de YAG sont utilisés dans de nombreuses applications : lasers, afficheurs fluorescents, écrans plasma, scintillateurs, etc. (*2*) (*3*)

Le dopage du YAG avec du cérium permet d'obtenir une forte luminescence autour de 550 nm pour une excitation dans le bleu. Les nanophosphores de YAG:Ce s'avèrent donc parfaitement adaptés pour la réalisation de diodes électroluminescentes (LED, *Light emitting diode*) blanches (*4*) (*5*). La lumière bleue intense émise par une LED GaN ou InGaN est partiellement absorbée par les

ions Ce^{3+} contenus dans la matrice de YAG et réémise dans le jaune. De cette manière, on obtient une source de lumière blanche proche du « blanc idéal ».

La luminescence du YAG:Ce résulte de la transition entre les états électroniques 5d et 4f du cérium présent dans la matrice. La structure de bandes du YAG ainsi que la position des niveaux d'énergie du cérium sont maintenant bien connues (*6*) (*7*) (*8*), comme illustré Figure 5.1 (a).

Le cérium se présente comme un ion trivalent, Ce^{3+}. Il possède un seul électron sur l'état fondamental 4f. Ce niveau est en réalité séparé en deux sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ à cause de l'interaction spin-orbite. La différence d'énergie entre ces niveaux est située dans l'infrarouge. Les états excités correspondent aux états 5d. Les transitions 4f → 5d sont autorisées à l'ordre dipolaire électrique. Les états 5d sont distincts à cause de la présence du champ cristallin du matériau-hôte. Cette levée de dégénérescence est visible par exemple sur le spectre d'excitation reproduit Figure 5.1 (b), où l'on distingue trois bandes d'absorption. La bande à 225 nm correspond à l'excitation de l'électron vers les trois états de plus haute énergie situés dans la bande de conduction (BC) du YAG. Son intensité est très faible à cause de la forte interaction avec les électrons de la BC, ce qui limite la recombinaison radiative au niveau de l'ion (*8*). Le même phénomène existe aussi avec l'excitation à 345 nm, qui peuple l'état d'énergie situé juste en dessous de la BC. La troisième bande d'excitation, entre 400 et 500 nm est la plus intense. Elle correspond à l'excitation du premier niveau 5d, situé bien en dessous de la BC. On sélectionne cette transition en utilisant la raie à 458 nm de notre laser Ar-Xr.

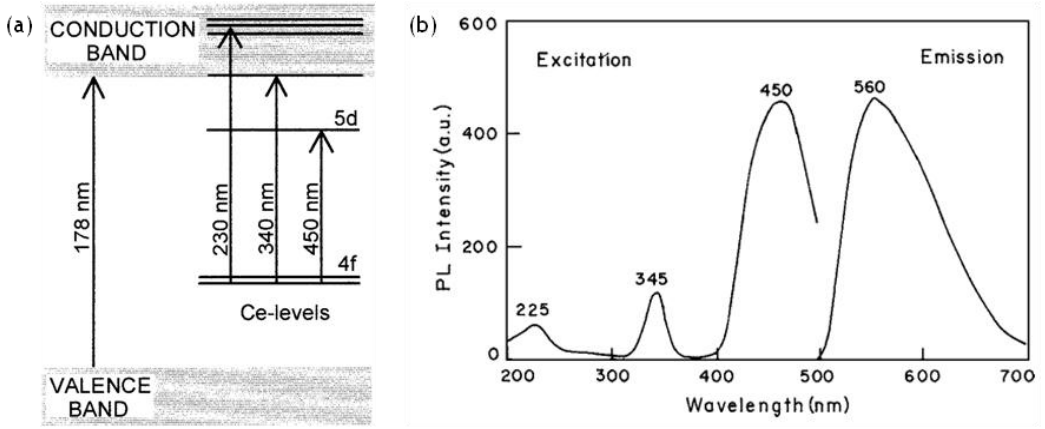


Figure 5.1 : (a) Diagramme énergétique simple pour un cristal de YAG:Ce sur lequel apparaissent la structure de bandes du YAG (bandes de valence et de conduction) et les états électroniques du cérium dans le gap et à l'intérieur de la bande de conduction. Tiré de (*8*). (b) Spectre d'excitation et spectre d'émission de nanoparticules de YAG:Ce. Tiré de (*5*).

La luminescence résultant de cette excitation autour de 450 nm est très intense et son spectre est assez large, entre 500 et 700 nm avec un maximum autour de 560 nm (Figure 5.1 (b)). Comme la couche 5d du cérium est extrêmement sensible au champ cristallin, les propriétés de la transition 5d → 4f dépendent fortement de l'environnement des atomes. En particulier, le déplacement de Stokes est modifié dans les nanoparticules par rapport au matériau massif (*9*). Ce changement d'échelle a aussi des conséquences sur la durée de vie du niveau excité et sur l'efficacité quantique. La durée de vie, mesurée entre 65 et 70 ns (*6*) (*8*) dans le massif chute aux alentours de 30 ns pour des nanoparticules de 10 nm (*10*). Ce phénomène est attribué à une augmentation de la relaxation non radiative causée par les défauts de surface. De même, l'efficacité quantique pour des nanoparticules est toujours inférieure à celle du massif : 54% pour des particules de 40 nm (*5*) contre ≅ 70% pour le matériau massif. L'étude précédente (*5*) suggère qu'en réduisant encore davantage la taille des particules jusqu'au régime de confinement quantique, il serait possible d'améliorer l'efficacité de la luminescence.

5.1.2. Méthode de fabrication

La synthèse des nanoparticules de YAG dopées au cérium est réalisée à Lyon, en collaboration avec le LPMCN (Laboratoire de physique de la matière condensée et nanostructures) sur la plateforme PLYRA[39] (Plateforme lyonnaise de recherche sur les agrégats). Elle utilise une méthode physique de dépôt par faisceau d'agrégats de faible énergie ou LECBD (*Low energy cluster beam deposition*). Dans cette méthode, l'ablation laser du matériau massif est suivie d'une détente supersonique pour créer des agrégats de très petite taille, déposés ensuite sous vide sur un substrat placé dans le faisceau. Comme la synthèse se fait hors équilibre thermodynamique, elle permet de générer des nanoparticules ayant des caractéristiques éloignées de la phase massive (indépendamment de l'effet de taille proprement dit), par exemple d'accommoder des taux de dopage en cérium importants, plus élevés que dans le YAG massif. (cf. paragraphe 5.1.4) De plus, et contrairement aux méthodes chimiques, la synthèse par voie physique présente divers avantages. Elle permet de contrôler la taille des particules synthétisées (jusqu'à des tailles très petites, de 5 à 10 nm), leur dispersion en taille et la pureté de la composition chimique. Elle ne nécessite pas non plus de recuit, le matériau présentant directement la luminescence attendue. Cependant, à l'inverse des méthodes chimiques, les quantités produites sont très faibles. Les propriétés des nanoparticules de YAG:Ce synthétisées par cette méthode seront détaillées au paragraphe suivant.

Une photo du bâti LECBD ainsi qu'un schéma de principe sont présentés Figure 5.2. Le bâti est composé de deux chambres à vide. Dans la première est placée la cible du matériau à déposer. Cette cible est réalisée à partir de poudres très fines mélangées de sorte à obtenir la stœchiométrie voulue pour le matériau final puis compressées pour obtenir une pastille. Dans le cas du YAG:Ce, les poudres

[39] http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/

utilisées sont Y_2O_3, Al_2O_3 et CeO_2. Ensuite, la pastille est recuite plusieurs heures à 1400°C pour favoriser la diffusion des atomes de cérium dans la matrice. L'échantillon sur lequel est réalisé le dépôt est placé dans la deuxième chambre.
Suivant le bâti utilisé, d'autres outils, non représentés sur le schéma, sont à disposition de l'utilisateur pour une caractérisation in situ des dépôts. (XPS, cathodoluminescence, spectrométrie de masse, etc.).

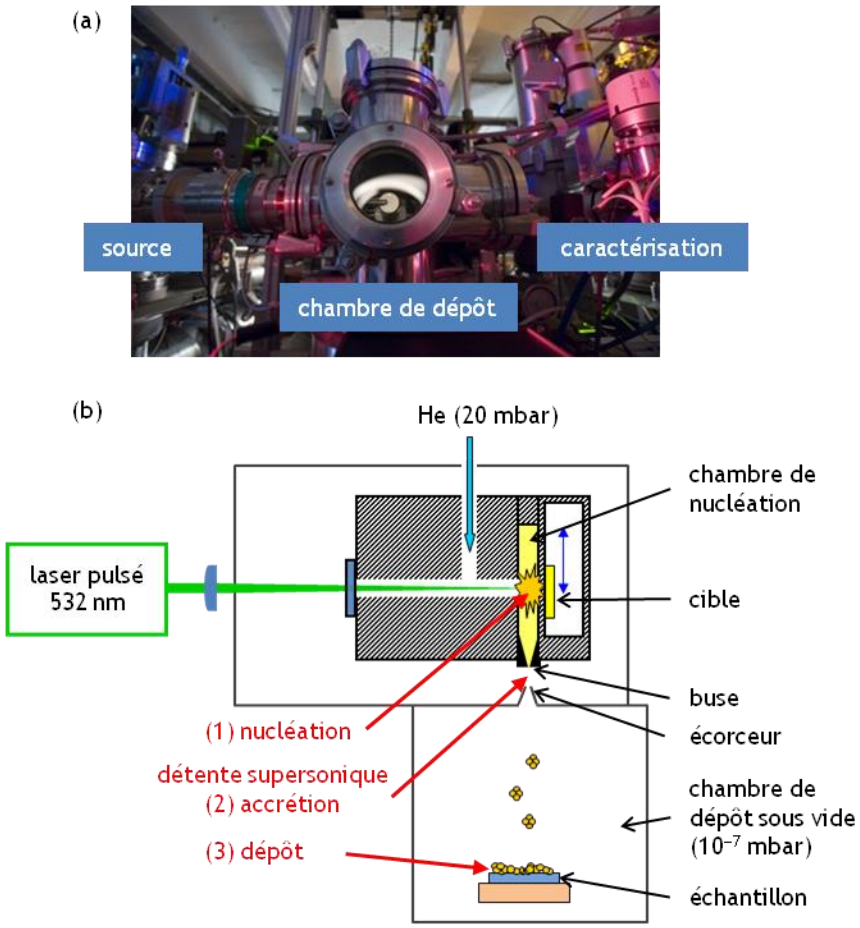


Figure 5.2 : (a) Vue de la chambre de dépôt du bâti, la source des agrégats se situe à gauche et différents outils de caractérisation sont disponibles à droite. (b) Présentation schématique du bâti LECBD. La taille du bloc cible–chambre de nucléation est zoomée par rapport à la taille de l'ensemble du bâti.

Lors de la synthèse, le faisceau d'un laser pulsé YAG:Nd à 532 nm (taux de répétition fixé à 10 Hz) est focalisé sur la cible. La densité de puissance obtenue au niveau de la cible est suffisamment élevée pour vaporiser le matériau sous forme d'un plasma de même stœchiométrie. Le plasma est thermalisé par injection d'un

gaz neutre (hélium) à température ambiante, ce qui enclenche la nucléation des agrégats par accrétion (1). La synthèse se termine par la détente adiabatique (2) du mélange à travers la buse séparant la chambre de nucléation sous pression d'hélium du reste du dispositif sous vide secondaire (10^{-6} à 10^{-7} mbar) ou ultra haut vide (10^{-8} mbar). Lors de cette détente, le taux de trempe est de l'ordre de 10^{8} à 10^{10} $K.s^{-1}$. L'accrétion des clusters se poursuit donc dans des conditions très éloignées de l'équilibre thermodynamique et essentiellement contrôlées par la cinétique de trempe. La géométrie de la buse est cruciale pour le contrôle de la taille des agrégats. La puissance du laser, le volume de la chambre de nucléation ainsi que les conditions d'injection du gaz (pression, injection continue ou synchronisée sur les pulses laser) sont aussi déterminants dans le résultat de la synthèse. Pour les agrégats de YAG:Ce que nous fabriquons, la puissance du laser est de l'ordre de 200 mW, l'hélium est injecté en continu et la pression dans la chambre de nucléation est maintenue entre 20 et 22 mbar. Afin d'augmenter l'efficacité de la vaporisation, un petit moteur déplace la cible. Ainsi, au lieu de taper toujours au même endroit, le faisceau laser décrit une spirale, ce qui permet de pulvériser le matériau sur une surface plus importante. Après la détente supersonique, le jet d'agrégats passe à travers un écorceur destiné à le collimater puis les particules se déposent sur tout substrat placé en face du jet (3). Les agrégats chargés naturellement présents dans le jet en très faible proportion, peuvent être déviés par un quadripôle vers un spectromètre de masse à temps de vol (non représenté sur le schéma Figure 5.2). De cette manière, la distribution en tailles des particules est accessible. En ajoutant un cache dans le faisceau du spectromètre, il est possible de réaliser des dépôts de particules sélectionnées en taille. Mais la quantité de matière obtenue avec ce type de dépôt est vraiment très (très) faible (de l'ordre de un à deux agrégats par seconde).

L'énergie cinétique par atome des particules au moment du dépôt est bien inférieure à l'énergie des liaisons chimiques entre atomes. Cela assure que les agrégats sont préservés et ne se fragmentent pas lorsqu'ils percutent le substrat. Ils conservent les propriétés structurales acquises en vol.

En conclusion, la synthèse par voie physique LECBD permet de produire des agrégats de très petite taille, dans un environnement parfaitement contrôlé. Il est possible de synthétiser des clusters de toutes sortes. Plus le nombre d'espèces chimiques est grand (par exemple 4 dans le cas du YAG:Ce), plus la synthèse devient complexe. La synthèse des nanoparticules de YAG dopées au cérium a été mise au point par Aurélien Cuche et Bruno Masenelli à partir d'une cible dopée nominalement à 1% de cérium en substitution de l'yttrium. À ce taux, le cérium est luminescent même au niveau du matériau massif. Les propriétés structurales et optiques des agrégats sont présentées ci-dessous. Les résultats obtenus lors de ma thèse sur l'optimisation des propriétés de luminescence grâce à des taux de dopage plus importants pourront être trouvés au paragraphe 5.1.4.

5.1.3. Caractérisation des nanoparticules

Les particules de YAG dopées avec 1% de cérium (YAG:Ce (1%)) synthétisées par LECBD ont été caractérisées à la fois au niveau de leur structure et de leur réponse optique (*1*) (*11*).

PROPRIÉTÉS

Les caractérisations structurales (taille, cristallinité des clusters, composition chimique) ont été réalisées au LPMCN. L'analyse de spectroscopie de photo-électrons X[40] (XPS, *X-rays photoelectron spectroscopy*) effectuée directement après le dépôt dans le même bâti, a permis de déterminer une stœchiométrie pour les agrégats ($Y_3Al_5O_{16}$) très proche de celle du YAG massif ($Y_3Al_5O_{12}$) mais légèrement trop riche en oxygène. Ce défaut dans la stœchiométrie explique sans doute pourquoi les particules, observées ensuite au microscope électronique en transmission haute résolution (HR-TEM), apparaissent non cristallisées. On suppose que le surplus d'oxygène favorise la création de défauts cristallins, ce qui aboutit à un état amorphe. La mesure XPS n'a pas permis de détecter le cérium, sans doute à cause du taux de dopage très faible des agrégats. Une mesure récente de la composition des nanoparticules en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, *Rutherford backscattering spectroscopy*) a permis de s'apercevoir que le taux de dopage atteint avec la cible utilisée était en réalité de 0.2% et non 1%. À l'origine, le taux réel de dopage de la cible devait déjà être inférieur de quelques dixièmes de pourcents au taux nominal et son utilisation répétée au cours de deux thèses a sans doute joué aussi sur son appauvrissement en cérium.

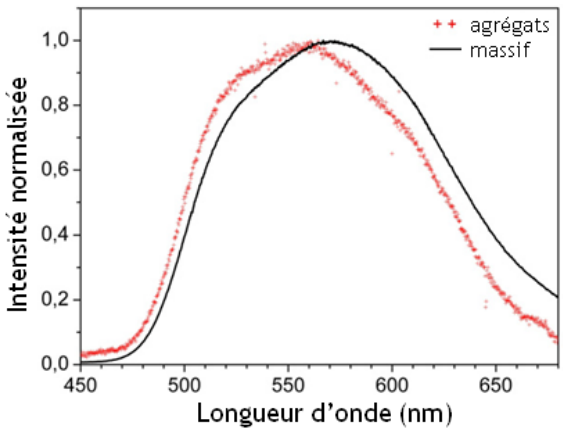


Figure 5.3 : Spectres obtenus en cathodoluminescence (énergie d'excitation 5 keV, courant 0.5 µA) pour le matériau massif (courbe noire) et pour les agrégats (marqueurs rouges). Tiré de (*11*).

[40] CLAM 4 VG de résolution moyenne 0.2 eV (LPMCN)

L'imagerie TEM a aussi permis de mesurer la taille des particules, comprise entre 8 et 10 nm. Pour comparaison, les méthodes chimiques permettent en général d'obtenir des particules dont la taille est comprise entre 30 et 60 nm. Cependant, une méthode chimique mise au point en 2007 permet une synthèse de nanocristaux de moins de dix nanomètres (*12*).

Bien que les particules synthétisées soient amorphes, l'étude en cathodo-luminescence (CL) a permis de constater qu'elles présentaient malgré tout la luminescence caractéristique du Ce^{3+}. Les spectres obtenus en CL sont présentés Figure 5.3. Contrairement à d'autres ions terre-rare où la luminescence provient de transitions forcées entre états 4f, la transition responsable de la luminescence du cérium est toujours permise (transition 4f → 5d, voir 5.1.1). Par conséquent, même si le champ cristallin n'est pas parfait, tant que le cérium est dans l'état trivalent, la luminescence existe. Cela nous permet de dire que les ions cérium se trouvent sans doute dans un environnement local qui est celui du YAG même si aucun ordre cristallin n'est observé à l'échelle de la nanoparticule. De plus, dans des nanoparticules de YAG, on attend un déplacement Stokes pour le cérium plus faible que dans le matériau massif, soit un décalage du spectre des nanoparticules vers le bleu (*blue shift*) (*9*). Ce décalage est bien visible pour les spectres obtenus (Figure 5.3). En revanche, il est possible que le fait d'avoir des particules amorphes augmente le taux de recombinaison non-radiative par la présence de nombreux défauts qui concurrencent la désexcitation radiative.

DÉTECTION D'UNE NANOPARTICULE UNIQUE

Les nanoparticules ont ensuite été étudiées au niveau individuel sur le microscope SNOM/confocal avec l'objectif de NA = 0.95. En utilisant une pointe diélectrique sans ouverture, il a été possible de détecter des agrégats uniques en topographie et en optique. Les images obtenues ont été reproduites Figure 5.4. La hauteur des particules, déduite de l'image (a) est de 10 nm, ce qui est cohérent avec les images TEM. Comme la pointe n'est pas métallisée, la résolution optique n'est pas optimale mais d'environ 200 nm. Pour une puissance en bout de pointe de 23 µW, le signal collecté par agrégat est de l'ordre de 5 kcps.

La photostabilité des particules est testée en confocal, moins sensibles aux dérives thermiques que le SNOM. Aucun photo-blanchiment n'a été constaté, même après excitation continue des nanoparticules pendant plusieurs dizaines de minutes. Ce comportement était attendu, il est dû à la nature d'oxyde de la matrice YAG. On vérifie aussi que les particules ne présentent pas non plus de clignotement en enregistrant l'émission d'un agrégat au cours du temps (Figure 5.5). Le fait d'obtenir un pic unique sur l'histogramme du nombre de photons collectés présenté à droite Figure 5.5 confirme la photostabilité des particules. Vu le nombre important d'atomes participant à la luminescence (en moyenne 50 dans une particule de 10 nm dopée à 0.2% de cérium), ce résultat était prévisible.

Ces caractérisations menées au cours de la thèse d'Aurélien Cuche ont permis de valider l'utilisation des agrégats de YAG dopés au cérium sous forme de sonde active. La méthode de fabrication des sondes sera présentée plus loin.

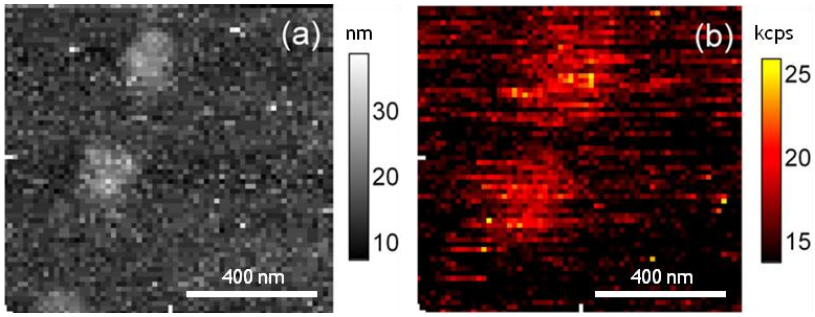


Figure 5.4 : Images (1 µm², 64×64 pixels) obtenues en SNOM avec une pointe diélectrique non métallisée pour un échantillon de nanoparticules de YAG:Ce (1%) déposées sur une lame de silice fondue. Tiré de (*11*).
(a) Topographie. (b) Signal de fluorescence.
La longueur d'onde utilisée est 458 nm et la puissance en bout de pointe vaut 23 µW. L'excitation est coupée grâce à un filtre passe-haut à 488 nm. Le temps d'intégration par pixel est fixé à 150 ms.

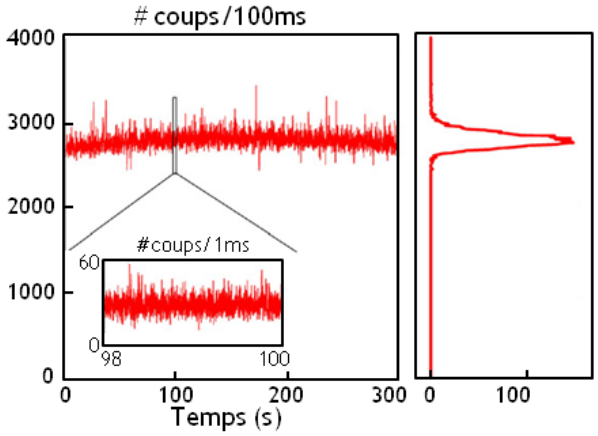


Figure 5.5 : Trace temporelle sur une nanoparticule unique de YAG:Ce mesurée en confocal sous une puissance d'excitation de 2 mW. Acquisition longue sur une durée de 300 s avec un temps de comptage de 100 ms.
Encart : acquisition courte de 2 secondes avec un temps de comptage réduit à 1 ms (permet de vérifier que le clignotement ne se fait pas sur des échelles de temps plus courtes). À droite : Histogramme du nombre de photons détectés par période de 100 ms. Tiré de (*11*).

5.1.4. Influence du taux de dopage en cérium

Le taux de luminescence des particules présentées précédemment reste encore faible. En comparaison, un centre NV unique dans un nano-diamant est environ dix fois plus lumineux (voir Chapitre 3). Intuitivement, pour augmenter la luminescence des agrégats, il suffit d'augmenter le nombre d'ions émetteurs par nanoparticule. Cependant, lorsque la densité d'ions cérium est trop grande, différents phénomènes non radiatifs rentrent en compétition avec la luminescence. Nous avons donc testé plusieurs taux de dopage afin de déterminer la concentration optimale en cérium pour obtenir le meilleur taux de luminescence pour nos agrégats.

Dans le matériau massif, une concentration trop importante en cérium (> 2% de cérium en substitution à l'yttrium) ne bénéficie pas nécessairement à la luminescence. En effet, à trop forte concentration, l'interaction entre ions Ce^{3+} voisins augmente, ce qui résulte en une diminution de la luminescence. De plus, en augmentant encore la concentration, la structure cubique du YAG devient instable. Dans la phase stable à haute concentration (pérovskite), la luminescence est bien moins favorable et fortement décalée vers le bleu. Au contraire, lorsque le YAG est sous forme de nanoparticules, le taux de cérium accepté avant dégradation de la luminescence est plus élevé, les contraintes induites par l'incorporation de cérium dans la maille de YAG étant plus facilement accommodées dans une nanoparticule. Différentes études se sont intéressées au surdopage des nanoparticules de YAG. Cependant, la taille des particules et la méthode de synthèse entraînent des disparités dans les résultats obtenus. L'étude de Haranath *et al.* (*5*) montre qu'il est possible d'augmenter la concentration en cérium jusqu'à 10% avant de constater une extinction de la luminescence, avec une concentration optimale de 6%, ceci pour des particules d'une quarantaine de nanomètres, synthétisées chimiquement. D'autres études déterminent une concentration optimale pour la luminescence de 4% de cérium en substitution à l'yttrium (*13*).

Dans notre étude, les particules sont synthétisées par LECBD à partir de trois cibles présentant des taux de dopage nominaux de 1%, 4% et 10%. Les dopages pour les nanoparticules produites par chaque cible sont respectivement : 0.2%, 4% et 13%. L'émission optimale est obtenue avec un niveau de dopage de 4%.

Tableau 5.1 : Composition chimique déterminée par XPS et RBS pour les trois échantillons étudiés. Les compositions sont données avec une précision de 10% en XPS et 2% en RBS.

	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
Composition chimique	$Y_3Al_5O_{14.7}$ (RBS) $Y_3Al_5O_{13.7}$ (XPS)	$Y_3Al_5O_{16}$ (RBS)	$Y_{1.8}Al_5O_{10}$ (RBS) $Y_{2.5}Al_5O_{14}$ (XPS)
Taux Ce/(Ce+Y)	0.2%	4%	13 (RBS)/16 (XPS)

La caractérisation structurale est réalisée en TEM, XPS et RBS. Les résultats présentés plus haut (5.1.3) ont été retrouvés quelque soit le dopage en cérium (0.2%, 4%, 13%), c'est-à-dire des particules de 10 nm, amorphes, avec un défaut de stœchiométrie au niveau de l'oxygène. Cet excès d'oxygène est certainement dû à l'exposition à l'air des nanoparticules, ce qui favorise l'adsorption d'eau au niveau de la surface. Les particules dopées à 13% présentaient aussi un déficit en yttrium (ratio Y/Al inférieur à celui attendu) ainsi qu'une faible proportion de cérium sous forme d'ions Ce^{4+}. Ainsi, pour cette concentration, une part du cérium n'est pas incorporée dans la matrice de YAG mais reste sous forme de CeO_2. Les résultats détaillés de cette analyse sont résumés dans le Tableau 5.1.

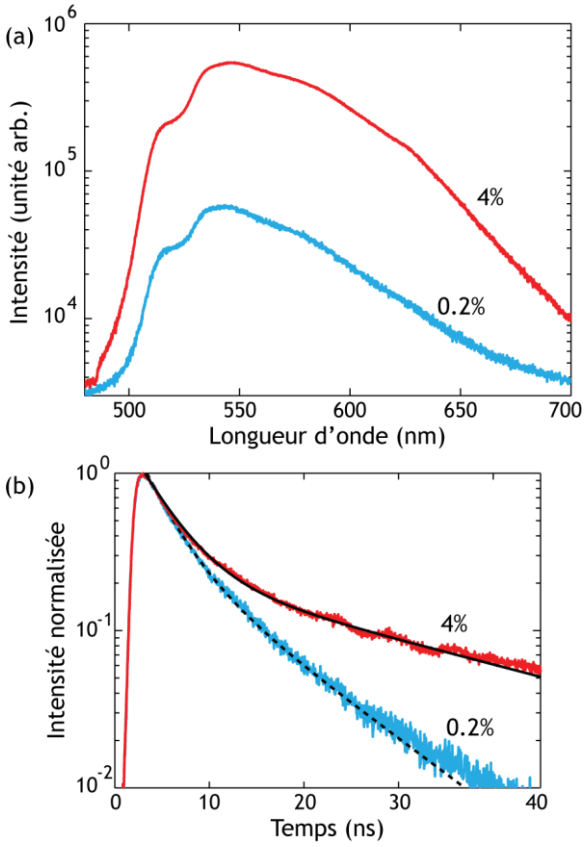


Figure 5.6 : (a) Spectres de photoluminescence obtenus sur une couche épaisse d'agrégats de YAG:Ce dopés à 0.2% et 4%.
(b) Mesure de temps de déclin en PL pour les agrégats de YAG:Ce dopés à 0.2% et 4%. Chaque courbe peut être modélisée par une fonction bi-exponentielle (en noir) dont les paramètres sont donnés Tableau 5.2.

La CL réalisée sur l'échantillon dopé à 13% de cérium montre une luminescence inhomogène. Seules quelques petites zones de l'échantillon émettent faiblement de la lumière autour de 400 nm. Cette inhomogénéité peut résulter de variations locales de composition avec la présence de milieux proches de $YAlO_3$ ou d'une structure ressemblant à de la pérovskite. Pour des particules de si petite taille, ce taux important n'est pas adapté.

Les spectres d'émission du cérium mesurés en CL sur les échantillons dopés à 0.2% et 4% sont bien meilleurs et la luminescence est homogène sur l'ensemble de la couche. Une caractérisation en photoluminescence (PL) a confirmé ces résultats (présentés Figure 5.6 (a)). On observe un léger décalage du spectre vers le rouge lorsque la proportion d'ions cérium augmente : d'un maximum à 540 nm pour le spectre du YAG:Ce (0.2%), on passe à 546 nm pour celui du YAG:Ce (4%). Cela correspond à la tendance observée dans la littérature (*5*) (*14*).

Afin de vérifier que le taux d'émission augmente proportionnellement au taux de dopage, l'intensité émise par chaque échantillon a été normalisée à la masse de matière excitée (pour les mesures de CL). Il est nécessaire de tenir compte de la longueur de pénétration du faisceau d'électrons dans le film d'agrégats pour réaliser la normalisation. En effet, elle est de 140 nm à 4,5 kV et ne sonde donc pas toute la couche de 250 nm d'épaisseur du film dopé à 4%. L'autre couche, dopée à 0.2% est épaisse de 83 nm donc le problème ne se pose pas. Notons qu'il s'agit toujours d'épaisseurs équivalentes, si le matériau était compacté sous forme massive. En réalité, la couche est très irrégulière. On observe alors un taux de luminescence 21 (± 3) fois supérieur pour le dopage à 4% relativement au dopage à 0.2%. Or, les nanoparticules dopées à 4% de cérium contiennent en moyenne 20 fois plus d'atomes de cérium que des nanoparticules dopées à 0.2%. L'accroissement de CL est proportionnel à l'augmentation du nombre d'ions émetteurs, autrement dit, il semble que l'efficacité de la luminescence ne change pas lorsque l'on passe d'un taux de dopage de 0.2% à 4%. On aurait pu s'attendre à une diminution de l'efficacité quantique à cause de l'augmentation des possibilités de désexcitation non radiative comme les interactions Ce–Ce mais il n'en est rien.

Tableau 5.2 : Valeurs des paramètres de la modélisation permettant d'obtenir le meilleur ajustement aux courbes de mesure du temps de déclin en PL pour les agrégats de YAG:Ce dopés à 0.2% et 4% (Figure 5.6 (b)). Ai correspond à l'amplitude de la i-ème contribution.

	A1 (%)	**τ1 (ns)**	**A2 (%)**	**τ2 (ns)**	**R2**
YAG:Ce (0.2%)	68	2.9	32	9.7	0.999
YAG:Ce (4%)	77	3.6	23	27.7	0.998

La Figure 5.6 (b) présente les mesures de temps de déclin réalisées sur les échantillons dopés à 0.2% et 4% en PL. Les courbes expérimentales peuvent être modélisées par des fonctions biexponentielles dont les paramètres ont été reportés dans le Tableau 5.2, ci-dessous. Chaque échantillon présente une contribution

majoritaire à temps de déclin court (τ1 ≅ 3 ns) et une contribution minoritaire (τ2) plus longue. La première contribution peut être reliée sans ambiguïté à des ions cérium dans un environnement mal cristallisé donc en compétition avec des défauts non radiatifs très rapides. La deuxième contribution reste, pour le YAG:Ce (0.2%), perturbée par la présence de centres d'extinction non radiatifs. C'est aussi le cas pour le YAG:Ce (4%) mais dans une moindre mesure : le temps de déclin s'allonge (27,7 ns) et se rapproche du temps du massif (70 ns) (*6*) (*8*) et de celui de nanoparticules cristallisées (30 ns) (*10*).

Des trois concentrations en ions cérium testées pour la réalisation d'agrégats de YAG dopés par synthèse LECBD, celle ayant donnée les meilleurs résultats est le dopage à 4% de cérium en substitution de l'yttrium. Pour la même taille de particule, la luminescence du YAG:Ce (4%) est environ 20 fois plus intense que celle du YAG:Ce (0.2%). Au contraire, les agrégats réalisés à partir d'une cible dopée à 10% ne produisent quasiment aucune émission lumineuse. Au début du travail sur les pointes, des agrégats dopés à 0.2% ont été utilisés pour leur fabrication. Une fois les caractérisations précédentes effectuées, nous avons pu réaliser des sondes actives présentant une émission en bout de pointe plus intense grâce aux agrégats dopés à 4%.

5.2. Réalisation d'une sonde active

5.2.1. Dépôt en bout de pointe

MÉTHODE

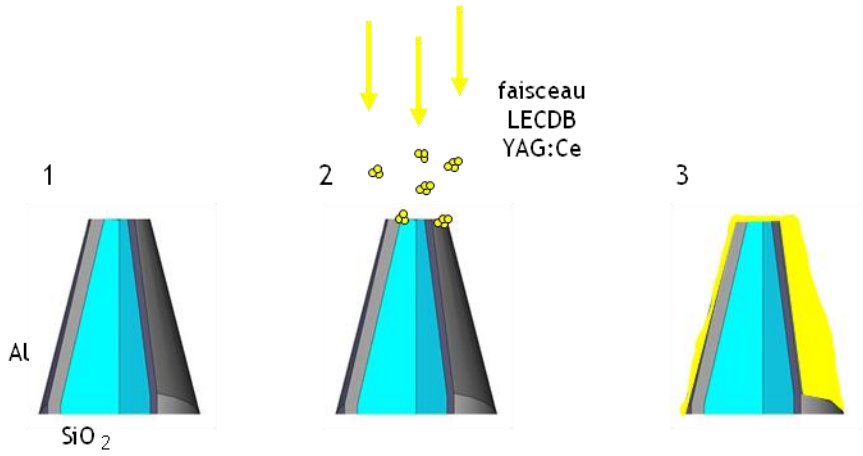


Figure 5.7 : Principe de fabrication des pointes actives à base de nanoparticules de YAG dopé cérium.
⋆ 1 : Préparation de pointes à ouverture par la technique d'ombrage.
⋆ 2 : Synthèse et dépôt des agrégats par LECBD en une seule et même étape.
⋆ 3 : La pointe obtenue est recouverte d'une couche d'agrégats.

Les sondes actives à base de YAG : Ce sont fabriquées dans le bâti de synthèse, par dépôt direct des agrégats sur les pointes placées dans le faisceau.

La Figure 5.7 présente le processus de fabrication. Les pointes utilisées comme substrat pour le dépôt sont des pointes métallisées (1) fabriquées au laboratoire par la technique d'ombrage présentée au chapitre précédent (2.2.1). Les pointes sont ensuite montées sur un support adapté au bâti qui permet de les disposer avec l'extrémité bien en face du jet d'agrégats. Durant la phase de LECBD (2), les agrégats sont synthétisés et simultanément déposés au bout des pointes. On obtient en fin de dépôt une pointe active complètement recouverte d'agrégats (3). Le cliché MEB de la Figure 5.8 montre une pointe après dépôt d'une couche épaisse de YAG:Ce (entre 120 et 130 nm).

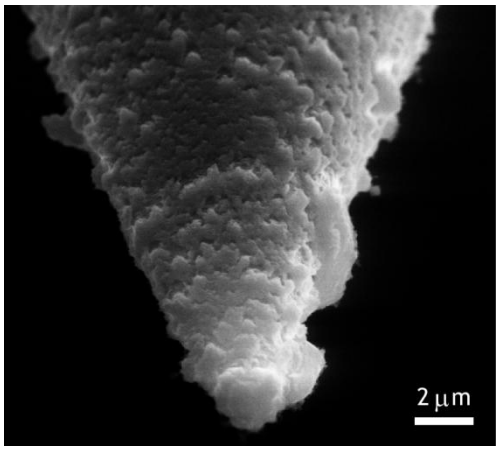


Figure 5.8 : Cliché MEB d'une pointe après dépôt d'une couche épaisse d'agrégats de YAG:Ce (120 à 130 nm). La pointe est recouverte de YAG:Ce au niveau de l'apex mais aussi des flancs de la pointe. La couche n'est pas du tout régulière. L'épaisseur mesurée correspond en réalité à une épaisseur équivalente pour une couche parfaitement lisse.

Une pointe à ouverture permet d'obtenir une excitation localisée au niveau de l'ouverture. De cette manière, même si les agrégats ont été déposés sur l'ensemble de la pointe, seuls ceux situés en face de l'ouverture contribuent au signal optique. Les particules déposées sur les flancs de la pointe ne sont pas excitées car le manteau métallique guide la lumière vers l'apex de la pointe. La résolution de la pointe active n'est donc pas meilleure que celle de la pointe à ouverture sans YAG:Ce. Diverses pistes ont été explorées pour l'améliorer. Elles seront exposées au paragraphe 5.2.2.

La taille de l'ouverture peut être ajustée en jouant sur la couche de MgF_2 déposée sur les pointes avant la métallisation. De même, l'épaisseur de YAG:Ce déposée peut être variée. Dans un premier temps, le but recherché était d'obtenir un signal

de luminescence suffisamment élevé pour être détecté et utilisé en imagerie SNOM. On a donc travaillé avec des ouvertures importantes (≅ 400 nm) et des couches de YAG d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur.

VALIDATION DE LA MÉTHODE

La méthode de fabrication d'une sonde active à base de YAG:Ce a été validée par des images-tests réalisées avec les pointes sur le microscope.
Une fois la sonde active fabriquée, elle est montée sur un diapason pour être utilisée en SNOM. Un faisceau laser de longueur d'onde 457 nm est injecté dans la pointe. La puissance injectée doit être assez faible pour ne pas endommager la métallisation en bout de pointe, en pratique on fait en sorte que la puissance en bout de pointe reste inférieure à 5 µW. Le faisceau interagit avec les agrégats au niveau de l'ouverture de la pointe. Les ions cérium excités par le faisceau émettent de la lumière de fluorescence collectée en champ lointain par l'objectif. Comme décrit au chapitre 2, cette lumière est filtrée puis envoyée vers une APD (ou autre dispositif de mesure) grâce à une fibre optique multimode.

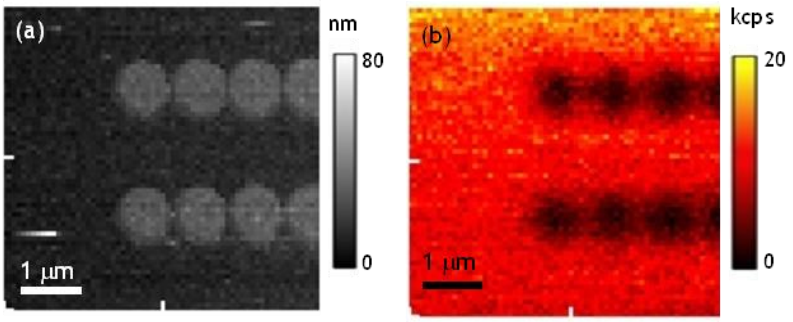


Figure 5.9 : Images (25 µm², 64×64 pixels) obtenues en SNOM avec une pointe active à base d'agrégats de YAG:Ce (0.2%). (a) Topographie. (b) Image optique en transmission, filtrée dans la bande d'émission du cérium (passe-bande 582 ± 40 nm). La fluorescence des agrégats en bout de pointe est utilisée comme source de lumière. La puissance de l'excitation à 457 nm en bout de pointe vaut 1.4 µW. Le temps d'intégration par pixel est fixé à 20 ms. Tiré de (*11*).

Dans un premier temps, on vérifie par une mesure de spectre en champ proche que la fluorescence détectée est bien celle du cérium. Le spectre est comparé avec celui d'agrégats déposés sur une lame de silice acquis en confocal. Il apparait très similaire. On vérifie ainsi que notre pointe émet suffisamment de lumière pour être détectée. Dans un second temps, la pointe est amenée en asservissement et déplacée au-dessus d'un échantillon-test. La lumière collectée en chaque pixel est détectée par l'APD. L'échantillon-test est constitué de disques en or lithographiés (diamètre : 400 nm, hauteur : 40 nm, distance entre les disques : 200 nm) sur un substrat de silice. Les images obtenues, topographie et signal optique, sont

présentées Figure 5.9. La fluorescence des agrégats déposés en bout de pointe est assez intense pour permettre l'imagerie des disques en transmission avec un bon contraste. Comme remarqué précédemment, la résolution optique n'est pas meilleure que pour une pointe à ouverture, ce qui signifie que les agrégats recouvrent entièrement l'ouverture.

L'image optique a été prise à relativement basse puissance d'excitation, pour une couche d'agrégats dopés à 0.2% de cérium et avec un objectif de NA = 0.95. Or, elle présente un bon contraste. Cela permet d'envisager de réduire le volume émetteur à l'apex de la pointe sans craindre une diminution trop importante du signal.

5.2.2. Travail sur la résolution

La recherche d'une meilleure résolution pour les pointes actives à base de nanoparticules de YAG dopées au cérium était un objectif important de mon travail de thèse. Cependant, malgré les diverses pistes suivies, ce travail n'a pas rencontré le succès escompté. Les tentatives pour obtenir en bout de pointe un volume émetteur nanométrique sont présentées ci-dessous. Même si je n'ai pu atteindre la résolution optique ultime avec ce système, nous verrons au paragraphe suivant que, en l'état, ces pointes peuvent déjà être utilisées sur des expériences de nano-photonique.

Pour obtenir un échantillon plan d'agrégats très dilué, il suffit de choisir le temps de dépôt adapté. En effet, lors du dépôt, sont connues la masse de matière déposée par le faisceau en une seconde ainsi que l'aire couverte par le dépôt sur l'échantillon. Ainsi, le temps de dépôt peut être choisi pour correspondre à la masse d'agrégats à déposer pour obtenir statistiquement un agrégat par micron-carré. On pourrait donc de la même manière envisager un dépôt très court sur des pointes ayant une ouverture de 100 nm, par exemple tel qu'on ait environ cent agrégats par micron-carré. Alors statistiquement, on pourrait espérer obtenir des pointes avec un agrégat unique en face de l'ouverture. Cependant, la méthode resterait très hasardeuse et, comme quatre pointes seulement ne seraient présentes dans le faisceau en même temps (soit une surface d'ouverture cumulée de 0.04 μm^2 !), elle risquerait, en fin de compte, de ne donner aucun résultat. Cette approche n'est pas été tentée. Au contraire, nous avons préféré miser sur une méthode mieux contrôlée, en deux temps. Dans un premier temps, le dépôt se fait de manière à connaitre précisément ce qu'il y a en bout de pointe. Une épaisseur suffisante d'agrégats est déposée afin de s'assurer que l'ouverture est totalement recouverte. Puis, dans un deuxième temps, la pointe est taillée grâce à un faisceau d'ions focalisé (FIB, *Focused ion beam*) pour diminuer le volume émetteur. La méthode est décrite ci-dessous.

DIMINUTION DU VOLUME D'ÉMISSION PAR GRAVURE AU FIB

Avant mon arrivée, cette méthode pour obtenir une sonde active nanométrique avait déjà été testée. Cependant, à l'époque, le temps nécessaire au réglage du faisceau d'ion était suffisant pour détruire complètement la couche de YAG déposée en bout de pointe. En reprenant ces essais avec des dépôts plus épais (> 100 nm) et une meilleure connaissance des paramètres du FIB, nous avons pu obtenir des sondes gravées où il restait encore une couche de YAG:Ce.

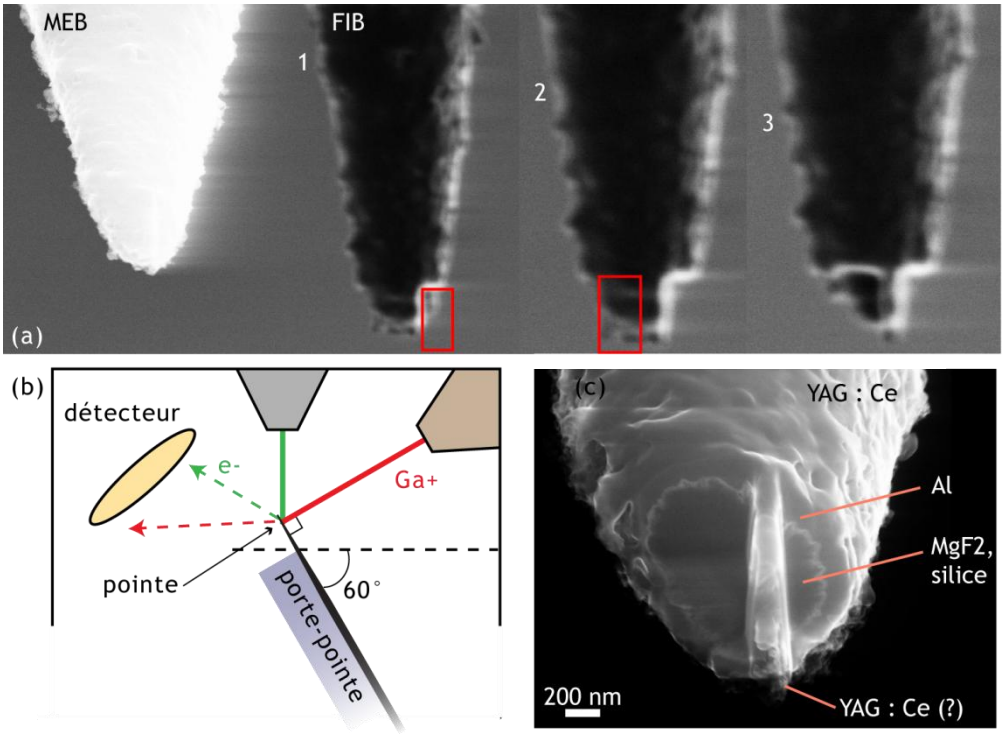


Figure 5.10 : (a) Gravure d'une pointe au FIB en trois étapes. Sur la première image, on observe les images prises simultanément en MEB et en FIB (le contraste n'est pas très bien réglé pour l'image MEB). Les carrés rouges correspondent aux zones gravées. (b) Disposition des différents éléments à l'intérieur du MEB/FIB. Le faisceau vert schématise les électrons, le rouge les ions gallium. Le détecteur est un détecteur d'électrons, il est utilisé pour détecter les électrons secondaires (représentés par les traits en pointillés) créés par l'impact des particules pour chacun des deux faisceaux. (c) Image MEB de la pointe présentée en (a) après gravure. Les différentes couches sont bien visibles. On suppose qu'on a encore quelques agrégats de YAG:Ce sur la crête. La largeur de la crête est d'environ 200 nm. Il n'est pas évident de se rendre compte des autres dimensions car l'angle entre la pointe et le faisceau d'électrons distord l'image.

L'appareil utilisé pour la gravure combine en réalité un MEB (faisceau d'électrons accélérés) pour le repérage et l'imagerie et un FIB (faisceau d'ions gallium) pour la gravure. En effet, il n'est pas conseillé d'utiliser les ions pour l'imagerie car même à très faible courant, leur énergie est suffisante pour commencer à graver la matière. La gravure des pointes est effectuée par Jean-François Motte et Thierry Fournier sur l'instrument[41] installé sur la plateforme Nanofab de l'Institut Néel. Le canon à ions est situé à 60° par rapport au canon à électrons (vertical). Les pointes sont placées perpendiculairement au faisceau d'ions. (Figure 5.10 (b)) Ainsi, cela réduit la possibilité d'implanter du gallium dans la silice de la pointe lors de la gravure. Par contre, comme il n'est pas possible de tourner le porte-échantillon par rapport au faisceau au cours de la gravure, les pointes obtenues présentent au lieu d'une antenne, une sorte de crête. (Figure 5.10 (a))

En pratique, la gravure a lieu en deux temps. Dans un premier temps, on se place loin du bout de la pointe pour ne pas l'abîmer. Là, le faisceau d'ions est aligné le mieux possible avec les électrons en profitant du fait qu'il est possible d'imager simultanément avec les deux faisceaux. On souhaite qu'à la fin de cette étape les deux faisceaux aient le même point focal. Cela permet de réaliser la focalisation en bout de pointe uniquement à grâce aux électrons, les réglages antérieurs nous assurent que le faisceau d'ions est lui-aussi réglé correctement. On évite ainsi de dégrader la couche de YAG. Une fois qu'une image nette du bout de la pointe a été obtenue en MEB, le faisceau d'ions est débloqué pour une image rapide. La zone de gravure ainsi que les paramètres (courant, nombre de points, temps par point, etc.) sont définis (carrés rouges, Figure 5.10 (a)) et la gravure est lancée. En fin de gravure, le retour à l'imagerie par faisceau d'électrons permet de se rendre mieux compte du travail effectué (Figure 5.10 (c)).

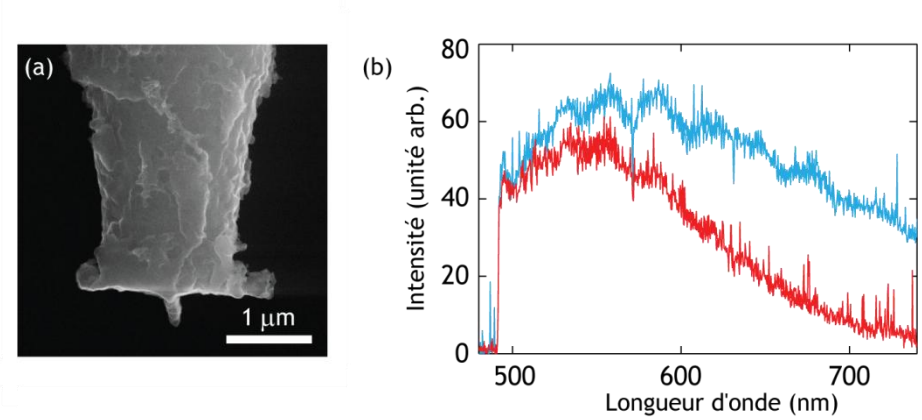


Figure 5.11 : (a) Image MEB d'une pointe, après passage au FIB, avant imagerie optique. Une crête a été taillée en bout de pointe. (b) Spectres mesurés à l'apex de la pointe de l'image (a). (rouge) avant la gravure, (bleu) après. La longueur d'onde d'excitation est 457 nm. Le filtrage est assuré par un miroir dichroïque (MD) à 457 nm et un filtre passe-haut (PH) à 488 nm. Les structurations visibles sur le spectre sont dues au miroir dichroïque.

[41] MEB Leo 1530, FIB Orsay physics (Institut Néel)

Après passage au FIB, il est nécessaire de vérifier la présence d'agrégats de YAG:Ce sur la crête par une mesure optique du spectre en bout de pointe. La Figure 5.11 montre le spectre mesuré en bout de pointe (b) de la pointe présentée en (a), avant (rouge) et après la gravure (bleu). Alors que le spectre rouge est similaire à celui attendu pour l'émission du cérium dans les nanoparticules de YAG, le spectre bleu est beaucoup moins concluant. En particulier, après 600 nm, le signal est encore très intense alors qu'il est sensé diminuer rapidement. Cette contribution aux grandes longueurs d'onde est vraisemblablement à imputer au passage de la pointe au FIB : soit des ions gallium ont été implantés dans la silice générant une fluorescence parasite à ces longueurs d'onde, soit l'émission du cérium a été modifiée lors du bombardement d'ions.

Une fois la sonde taillée et caractérisée spectralement, elle est collée sur un diapason pour être utilisée en SNOM. L'échantillon utilisé est le même que celui utilisé pour tester la résolution des sondes actives à base de diamant (cf. 3.3.2). Il s'agit de lignes droites ou paraboliques en chrome lithographiées sur une surface transparente en silice fondue. L'écart entre les lignes et les paraboles varie pour chaque motif. Le motif observé présentait en réalité deux gaps car les branches de la parabole se sont détachées au cours de la fabrication. Lors de l'imagerie, il n'est pas possible de connaitre l'orientation de la crête par rapport à l'échantillon. Il est donc difficile, à cette étape de développement d'évaluer le gain éventuel en résolution optique. Toutefois, les résultats obtenus, présentés Figure 5.12, permettent comme précédemment de valider sans ambigüité ces pointes pour l'imagerie.

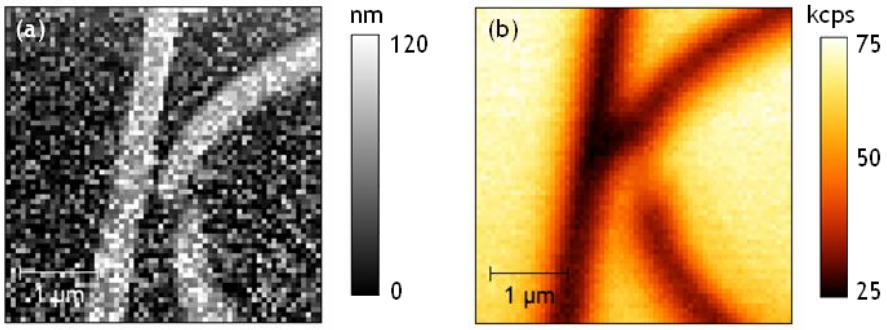


Figure 5.12 : Images (4 µm², 64×64 pixels) obtenues en SNOM avec la pointe active de la Figure 5.11 sur un échantillon-test constitué de lignes droites ou paraboliques en chrome de 250 nm de largeur et 40 nm d'épaisseur. (a) Topographie. (b) Signal de fluorescence en transmission, filtré dans la bande d'émission du cérium (MD 457 nm et PH 488 nm). La puissance de l'excitation à 457 nm en bout de pointe est de 0.6 µW. Le temps d'intégration par pixel est fixé à 80 ms (objectif à air NA = 0.95).

Les deux problèmes principaux rencontrés ici sont le spectre qui a été modifié par la gravure et le fait que la structure taillée en bout de pointe est une crête et non une antenne. La gravure d'une antenne peut être réalisée en repositionnant manuellement la pointe sur le porte-pointe de manière à amener la crête perpendiculairement au faisceau d'ions pour le deuxième passage au FIB. Cependant, cela n'a pas été fait car, afin de réduire le risque de casse des pointes, il est nécessaire de limiter le nombre de fois où la pointe est manipulée. La série de manipulation présentée ci-dessus a nécessité pas moins de 5 changements de support avant d'arriver à la réalisation d'images en SNOM. Au total, sur 8 pointes actives fabriquées, seules deux ont résisté et ont pu finalement être utilisées, les autres ont été cassées au cours d'une des étapes.

Afin d'examiner le problème de la modification de spectre avec la gravure FIB, une nouvelle série de pointes a été fabriquée. Certaines pointes ont été passées au FIB avant le dépôt des agrégats de YAG:Ce. Les autres n'ont pas été taillées.
La Figure 5.13 présente les spectres obtenus pour deux pointes de cette série. Pour une pointe active à base de YAG:Ce « simple », c'est-à-dire sans reprise au FIB ni avant ni après le dépôt, on retrouve, comme précédemment, l'émission du cérium dans les nanoparticules de YAG sans grandes modifications (courbe rouge). Au contraire, pour la pointe qui a été gravée au FIB avant le dépôt d'agrégats (courbe bleue), on observe de nouveau un signal plus intense que prévu au-delà de 600 nm. Cette deuxième série de dépôts nous permet de conclure que, lors de la gravure au FIB, des ions gallium sont sans doute implantés dans la silice. Ils génèrent ensuite une fluorescence parasite lorsque la pointe est utilisée en SNOM.

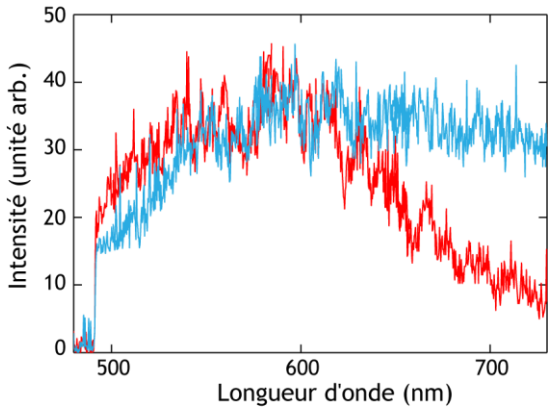


Figure 5.13 : (rouge) Spectre obtenu pour une pointe métallisée avec dépôt de YAG:Ce sans gravure par FIB. (bleu) Spectre obtenu pour une pointe métallisée et gravée avec dépôt de YAG:Ce (réalisé après gravure). Le filtrage est le même que pour les spectres Figure 5.11 (b).

La méthode au FIB ne s'avère donc pas aussi prometteuse qu'on pouvait le penser. Tout d'abord, elle nécessite de nombreuses étapes avant d'obtenir une pointe pouvant être utilisée en SNOM. De plus, et c'est la limitation principale, elle entraine une augmentation de la fluorescence parasite de la pointe qui finit par noyer le signal utile. Notons malgré tout que ces essais ont permis d'acquérir une grande maitrise de la gravure par FIB. Celle-ci pourra être mise à profit pour d'autres expériences, si on venait par exemple à utiliser des pointes à ouverture classiques munies d'une antenne à leur extrémité (*15*).

Il n'est pas possible d'obtenir par gravure FIB des pointes actives à base d'agrégats de YAG:Ce avec un volume réduit d'émetteurs. Nous avons alors envisagé une deuxième technique basée sur une accroche similaire à celle mise au point pour les sondes actives à base de nano-diamants.

ACCROCHE D'AGRÉGATS IN SITU

L'idée de cette seconde technique est d'utiliser une pointe couverte d'un polymère pour venir ramasser des agrégats dispersés sur un échantillon, de la même manière que nous le faisons pour les nano-diamants (voir 3.3). Les agrégats que l'on souhaite accrocher à l'apex de la pointe sont déposés par LECBD sur une lamelle en silice pure. Ensuite, une pointe diélectrique non métallisée dont l'extrémité est couverte d'un polymère est approchée au-dessus de l'échantillon. En scannant la pointe le plus près possible de l'échantillon, les objets situés sur la zone de scan sont accrochés en bout de pointe grâce au polymère.

Dans un premier temps, la technique d'accroche a été testée sur une couche épaisse d'agrégats de YAG:Ce. Elle a donné des résultats positifs : il est possible grâce à cette technique d'accrocher des agrégats en bout de pointe. Cependant, le fait d'utiliser une couche épaisse ne permet pas de maitriser correctement l'accroche. Ni la taille ni la forme de l'ensemble d'agrégats attaché en bout de pointe ne peuvent être contrôlées. De plus, plus la couche est épaisse plus elle est irrégulière. Alors, à cause de la topographie très accidentée de l'échantillon, les agrégats peuvent être accrochés n'importe où sur la pointe, à l'extrémité ou sur les bords. L'imagerie réalisée par ces pointes présente de nombreux artéfacts dont il est difficile de déterminer la cause étant donné que la géométrie de la pointe est inconnue.

Pour gagner en contrôle et en reproductibilité, un deuxième essai a été tenté sur une couche très diluée d'agrégats chargés négativement. Le polymère étant chargé positivement, l'accroche peut en être facilitée. Le problème de cette couche a été le repérage des agrégats. Aucune accroche n'a pu être réalisée.

Pour faciliter le repérage des agrégats, nous avons essayé de fabriquer des dépôts ordonnés grâce à des membranes de carbure de silicium (SiC) trouées par FIB (*16*). Ces membranes, disposées entre la source des agrégats et l'échantillon agissent comme un pochoir permettant de réaliser un dépôt organisé, dont le motif est déterminé par celui de la membrane. Les membranes utilisées ont été fabriquées et étudiées par Éric Bourhis (LPN Marcoussis) et Brigitte Prével (LPMCN Lyon).

Nous avons cassé toutes les membranes à notre disposition en réalisant des dépôts. Cependant, il est peu probable que la membrane se casse sous l'effet du jet d'agrégats car le matériau qui la compose est très résistant. De plus, les membranes sont assez épaisses (100 nm). Il semble plus vraisemblable que la membrane se casse lors des changements de pression (pompage ou remise à l'air). Malgré tout, il a été possible de réaliser un dépôt ordonné de nanoparticules de YAG dopées au cérium sur un échantillon en silicium. Ce dépôt a été observé au MEB et aussi en AFM afin d'obtenir une estimation de la hauteur de YAG déposé. Les résultats sont présentés Figure 5.14. Les observations ont permis de s'assurer que le dépôt reproduit fidèlement le motif de la membrane. Pour une membrane constituée d'un réseau de trous de 100 nm de diamètre, de période 1 µm × 1.5 µm, les images (b) et (c) montrent un dépôt organisé de même période constitué de petits tas réguliers de 100 nm de diamètre. L'épaisseur déposée en chaque point varie entre 20 et 50 nm (Figure 5.14 (d)). Malheureusement, l'échantillon n'étant pas transparent, il n'a pas pu être utilisé pour des tests en optique.

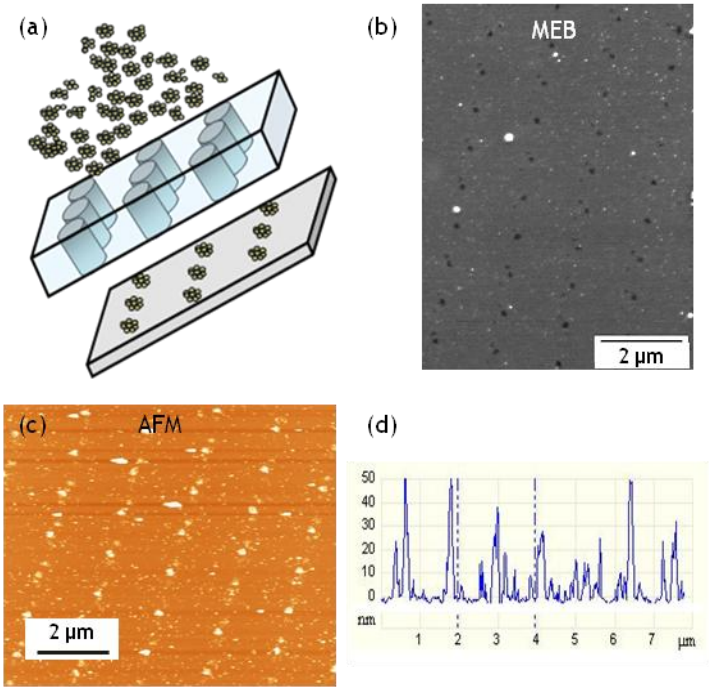


Figure 5.14 : Dépôt à travers une membrane en SiC de 100 nm d'épaisseur. (a) Principe : la membrane est placée dans le faisceau d'agrégats, entre la source et l'échantillon. Après passage de la membrane, on obtient un dépôt ordonné sur l'échantillon. (b) Cliché MEB d'un dépôt d'agrégats de YAG:Ce effectué par la méthode présentée en (a). Le réseau est rectangulaire, de période 1 µm × 1.5 µm. Le diamètre des plots vaut 100 nm. (c) Image AFM du même dépôt. Une coupe de cette image (d) le long d'une ligne de période 1 µm permet de mesurer l'épaisseur du dépôt : entre 20 et 50 nm suivant les plots.

Cette méthode de dépôt organisé est intéressante pour réaliser une accroche maitrisée de quelques agrégats en bout de pointe. Cependant, avant de nouveaux tests, il est nécessaire de fabriquer un porte-échantillon dans lequel il soit possible de disposer la membrane sans risque de la briser avant, durant ou après le dépôt.

N'ayant pas obtenu d'avancées significatives sur la fabrication des pointes à base d'un volume réduit d'agrégats de YAG:Ce, nous avons décidé de revenir à la méthode de fabrication « simple », c'est-à-dire sans gravure au FIB, telle qu'elle a été présentée au début de ce paragraphe (5.2.1), et de nous tourner vers les applications possibles à donner à ces pointes. Par contre, au vu des bons résultats obtenus avec le dopage des agrégats à 4% de cérium, c'est ce matériau optimisé que nous avons déposé sur les pointes. Le paragraphe suivant présente une application de ces sondes actives pour la spectroscopie locale en champ proche sur des nano-prismes monocristallins en or.

5.3. Étude sur des nano-prismes

Les nanoparticules colloïdales de métaux nobles (or ou argent) de toutes formes sont étudiées pour leurs propriétés plasmoniques remarquables. Parmi ces particules, les nano-prismes (particules plates de forme triangulaire) sont d'un intérêt particulier du fait de leur symétrie réduite (par rapport à une particule sphérique par exemple). Ils font l'objet de nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales (*17*). Ces études s'intéressent entre autres aux propriétés spectrales des résonances plasmoniques, en fonction de la taille, de la forme (triangle équilatéral ou non, pointes tronquées, etc.) et surtout du rapport d'aspect[42] des nano-prismes (*18*) (*19*). Il est aussi possible, par des techniques de calcul numérique (*20*) ou des méthodes expérimentales de haute résolution (champ proche optique (*21*), EELS (*22*)) de sonder la répartition spatiale des champs électromagnétiques autour d'un prisme à différentes fréquences et en particulier aux résonances plasmoniques.

Les sondes actives fabriquées à base de nanoparticules de YAG dopées au cérium permettent de générer une fluorescence brillante autour de 550 nm, localisée au niveau de l'apex de la pointe. En utilisant cette source de lumière de large bande spectrale, nous avons étudié la réponse spectrale de nano-prismes uniques en champ proche et en champ lointain. Ce paragraphe présente les résultats préliminaires obtenus pour cette étude.

[42] Le rapport d'aspect (AR, *aspect ratio*) est ici défini comme le rapport entre la longueur du côté du triangle (L) et l'épaisseur du prisme (e) : AR = L/e.

5.3.1. Les nano-prismes

FABRICATION

Les nano-prismes sur lesquels nous avons travaillé pour cette étude sont fabriqués au CEMES (Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales) de Toulouse par Jadab Sharma et Érik Dujardin.
Ces nano-prismes sont produits par oxydo-réduction. On obtient en fin de synthèse, une solution colloïdale de prismes en suspension dans l'eau. Les prismes présentent une taille moyenne (longueur du côté) autour de 500 nm pour une épaisseur de 10 nm. Cependant, leur observation en MEB permet de noter une grande dispersion de taille et de forme, allant du triangle équilatéral à l'hexagone parfait (Figure 5.15 (a)). Il s'agit de particules monocristallines, contrairement aux structures généralement polycristallines produites en lithographie ou en électrochimie.

SPECTRE D'ABSORPTION

Afin d'obtenir une première caractérisation d'ensemble de la suspension colloïdale avant de l'utiliser, nous avons mesuré son spectre d'absorption.

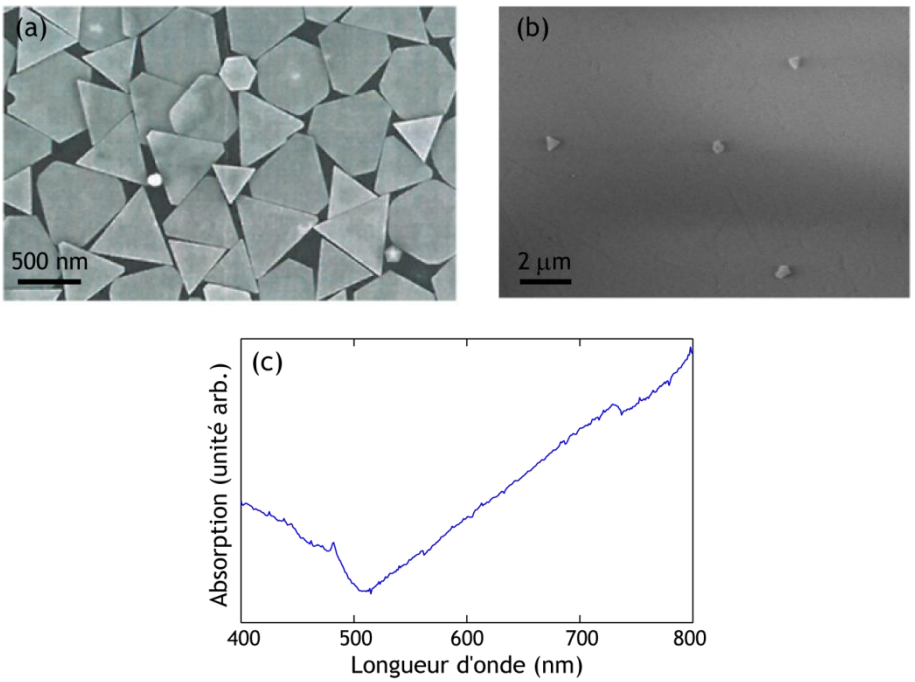


Figure 5.15 : (a) Cliché MEB réalisé sur un échantillon de nano-prismes très dense. Il permet de constater la grande dispersion en taille et en forme des prismes fabriqués. (b) Cliché MEB de l'échantillon dilué de nano-prismes dispersés sur une lame de silice pure. (c) Spectre d'absorption de la suspension colloïdale de nano-prismes.

En pratique, un faisceau collimaté de lumière blanche est dirigé sur une cuve transparente contenant la solution. La comparaison du signal de sortie (après la cuve) corrigé des différents éléments traversés par le faisceau (cuve, air, eau) avec le signal d'entrée, connu, permet de déterminer l'extinction des objets en solution, c'est-à-dire, pour chaque longueur d'onde, la proportion d'intensité absorbée ou diffusée par les nanoparticules. La Figure 5.15 (c) montre le spectre d'absorption mesuré pour notre solution. Il présente une bande d'absorption très large autour de 500 nm. Il correspond à une moyenne sur l'ensemble des objets. Par conséquent, à cause de la grande disparité de forme des prismes, il n'est pas possible d'en tirer des informations spectrales pour des particules isolées.

Afin de collecter des informations spectrales sur des objets isolés, les objets sont dispersés sur une lame de microscopie pour être observés en confocal et en SNOM.

5.3.2. Description de l'expérience

L'échantillon utilisé a été préparé à partir d'une solution diluée de nano-prismes en suspension dans de l'eau déionisée. Il est obtenu simplement en déposant une goutte de 10 µL de la solution de prismes sur une lame de microscopie en silice pure et en la laissant s'évaporer doucement. La densité obtenue sur la surface de l'échantillon est très faible, de l'ordre de un à deux prismes par 100 microns-carrés, comme on peut le voir sur l'image MEB de la Figure 5.15 (b).

Dans un premier temps, l'échantillon a été imagé en confocal. Ces images servent principalement à effectuer un repérage préliminaire de la zone sur laquelle on travaillera ensuite en SNOM. On travaille sans pointe, la lumière laser à 457 nm est dirigée vers l'échantillon grâce au miroir dichroïque et focalisée sur la surface par l'objectif à immersion (NA = 1.4). En confocal, puis ensuite en SNOM, il est possible de réaliser deux types de cartographie optique : avec ou sans filtre optique.

En confocal, lorsqu'aucun filtre optique n'est ajouté dans le faisceau, une très faible proportion de la lumière d'excitation diffusée par l'échantillon n'est pas déviée par le miroir dichroïque mais transmise vers le système de détection. En collectant cette lumière, on obtient une carte de l'intensité diffusée pixel par pixel (Figure 5.16 (a)). Le fond très lumineux s'explique par le fait qu'une fraction importante[43] de la lumière d'excitation à 457 nm est réfléchie dans le substrat au niveau de l'interface. Au contraire, la plupart des objets apparait plus sombre. On trouve aussi quelques objets, comme celui entouré en vert, plus brillant que le fond. La topographie accessible en SNOM permet de dire que ces objets lumineux sont en réalité des amas de prismes alors que les points noirs correspondent à des objets uniques ($h \cong 10$ nm). Le signal au niveau des objets est une superposition cohérente du signal de fond réfléchi à l'interface verre/air plus la contribution (diffusion et/ou absorption) due à l'objet. On peut supposer que, pour les amas de

[43] Il s'agit de l'ensemble des rayons focalisés sur l'interface avec un angle supérieur à l'angle critique de réflexion totale interne, soit environ 50% de la lumière.

particules, la diffusion domine l'émission (d'où le signal brillant), contrairement aux particules uniques pour lesquelles l'absorption joue aussi un rôle, expliquant ainsi l'inversion de contraste observée (*23*).

En ajoutant un filtre passe-haut à 488 nm en sortie de microscope, toute lumière laser restante est coupée et on accède à la réponse en fluorescence de l'échantillon (auparavant masquée par le signal à 457 nm). L'image correspondante est présentée Figure 5.16 (b). On retrouve les mêmes objets qui apparaissent tous comme des points lumineux sur fond sombre cette fois-ci. Il est probable que l'on observe de nouveau la luminescence des transitions interbandes de l'or.

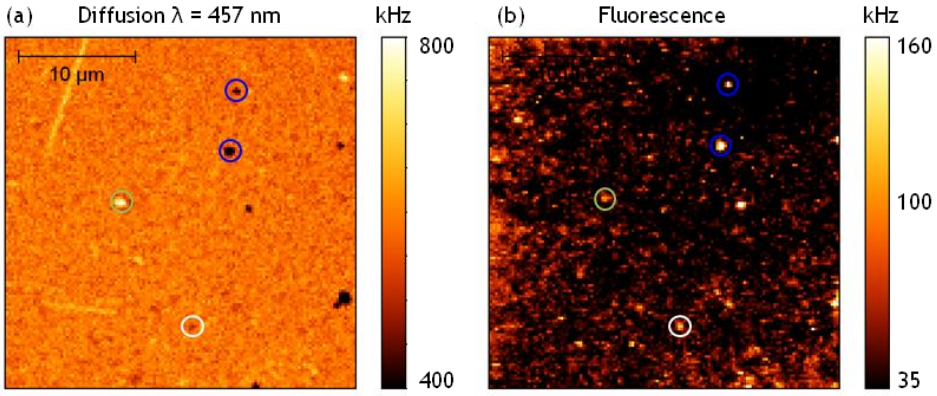


Figure 5.16 : (a) Cartographie optique en confocal de la lumière diffusée par l'échantillon (λ = 457 nm). La puissance du faisceau en entrée de microscope vaut $\mathcal{P} \cong 60$ nW. (b) Cartographie optique en confocal de la lumière de fluorescence émise par l'échantillon sous excitation laser à 457 nm ($\mathcal{P}$ = 500 µW). Les cercles permettent de repérer différents objets imagés en diffusion puis en fluorescence. (Images 30 × 30 µm², 128 × 128 pixels)

Une fois la zone de travail sélectionnée, la pointe est approchée pour les caractérisations en SNOM.
Les pointes à base de YAG:Ce utilisées pour cette étude sont des pointes d'ouverture 100 nm avec un dépôt simple (sans gravure FIB). Comme il n'y a pas de gravure, la résolution de la pointe active est similaire à celle de la pointe à ouverture. En revanche, le choix d'un dépôt de particules de YAG dopé à 4% de cérium en substitution de l'yttrium au lieu de 0.2% permet d'obtenir une pointe active très lumineuse sur la bande spectrale assez large du cérium.

Un exemple d'images obtenues avec ce type de pointe est présenté Figure 5.17. Comme en confocal, nous avons pris pour un même prisme, une image sans filtre optique (c) et une avec le filtre passe-haut à 488 nm (a). Cependant, il faut noter que la nature du signal collecté avec le filtre dans ces deux configurations (confocal ou SNOM) est différente. En confocal, la luminescence provient des prismes excités à 457 nm alors qu'en SNOM, les agrégats présents en bout de pointe génèrent un signal de fluorescence utilisé pour l'illumination des prismes. Le

signal collecté dans ce cas est donc une combinaison du signal d'excitation polychromatique émis par la sonde active et de la réponse des objets présents sous la pointe.

Chaque cartographie optique s'accompagne, en outre, de l'image topographique correspondante. La topographie, de bonne qualité étant donnée l'épaisseur des prismes étudiés (10 nm !) permet de connaître approximativement la taille et l'orientation des prismes. Il est à noter que, comme toute image AFM, les topographies mesurées correspondent à une convolution entre l'extrémité (très large) de la pointe et l'échantillon. Cela signifie que les objets apparaissent plus grands qu'ils ne le sont en réalité. On en tient compte grossièrement en dessinant un prisme (triangle équilatéral rouge) légèrement plus petit que ce que l'on déduirait de l'image topographique. Le même triangle est reproduit sur toutes les images, la position du prisme sur les images optiques est tirée de la topographie correspondante [(a)–(b) et (c)–(d)].

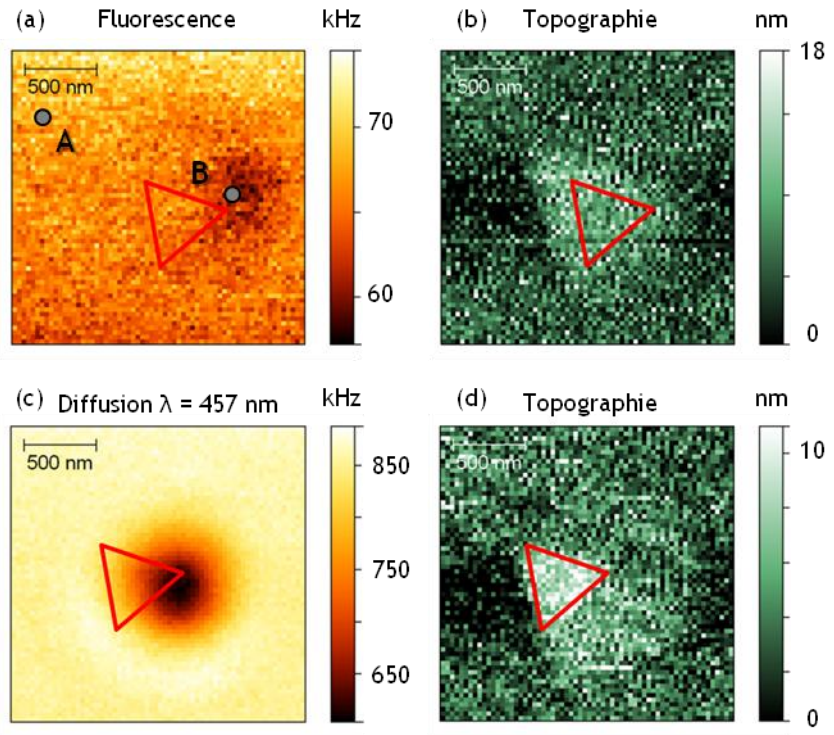


Figure 5.17 : Images obtenues en SNOM avec une sonde active à base de YAG:Ce sur un nano-prisme dont la taille latérale est estimée à 600 nm. Images 2×2 µm², 64×64 pixels. (a) Image optique en fluorescence filtrée dans la bande spectrale d'émission du YAG:Ce (passe-haut à 488 nm). La puissance d'excitation à 457 nm est de 4 µW en bout de pointe. (b) Carte topographique acquise simultanément. (c) Image optique en diffusion ($\mathcal{P}_{inj}$ < 100 nW) (sans filtre) (d) Carte topographique acquise simultanément. Le triangle rouge correspond à la position supposée du prisme, déduite de la topographie et reportée sur les cartes optiques. Les points A et B de l'image (a) indiquent la position de la pointe lors de l'acquisition des spectres.

Différents spectres ont ensuite été mesurés en champ proche, c'est-à-dire en maintenant la pointe à une vingtaine de nanomètres de la surface lors de la mesure, en A puis en B (image (a)) afin de déterminer la réponse spectrale en extinction du prisme de la Figure 5.17. Ce type de mesure (imagerie SNOM et spectroscopie) a été reproduit pour deux prismes différents avec une même sonde active. Puis, avec une autre pointe, nous avons recommencé l'expérience sur un troisième prisme en maintenant la pointe non plus en champ proche mais un micron au-dessus de l'échantillon. Les résultats obtenus sont présentés au paragraphe suivant.

5.3.3. Résultats préliminaires

IMAGERIE

Les images de la Figure 5.17 ainsi que des résultats obtenus sur quelques autres objets uniques avec cette même pointe, permettent de faire les observations suivantes :

- Que ce soit en fluorescence ou en diffusion, la présence d'un prisme sous la pointe se traduit dans les images optiques par une baisse de l'intensité lumineuse. Comme on travaille en transmission, le fond brillant est à attribuer à la lumière émise par le YAG:Ce en bout de pointe et transmise directement à travers le substrat transparent. Lorsque la pointe se trouve au-dessus d'un prisme, l'intensité baisse car une partie de la lumière incidente a été absorbée ou diffusée par l'objet. Le signal collecté dans ce cas est donc une combinaison du signal de la sonde active et de la réponse de l'objet (*24*).

- En fluorescence comme en diffusion, le signal optique ne traduit pas la géométrie de l'objet : on observe simplement une tâche ronde, ce qui signifie sans doute un manque de résolution optique. Par contre, le creux d'intensité se trouve décalé par rapport au centre du prisme. Il a l'air de se situer au niveau d'une des pointes du prisme. Cela se retrouve pour des images prises sur d'autres prismes avec la même pointe. Il est difficile de juger si cet effet est réel ou s'il s'agit d'un artefact lié à la pointe. En effet, il arrive parfois que le signal lumineux soit décalé par rapport à la topographie. De nouvelles images en champ proche sur ces prismes seraient nécessaires pour trancher quant à la cause du décalage.

SPECTROSCOPIE

Pour mesurer le spectre d'extinction de particules individuelles, on mesure deux spectres en transmission, l'un en plaçant la sonde active directement au-dessus de la nanoparticule sélectionnée (B), l'autre au-dessus du substrat de verre transparent (A) (voir Figure 5.17 (a) pour un exemple de A et B). Le spectre mesuré en A sert de référence et permet de tenir compte des caractéristiques spectrales de la source de lumière et de la réponse du substrat.

Si on note $I_X(\lambda)$ le spectre mesuré au point X (X = A ou B), le spectre normalisé ou extinction Q(λ) du prisme considéré est donné par :

$$Q(\lambda) = \frac{I_A(\lambda) - I_B(\lambda)}{I_A(\lambda)} \tag{5.1}$$

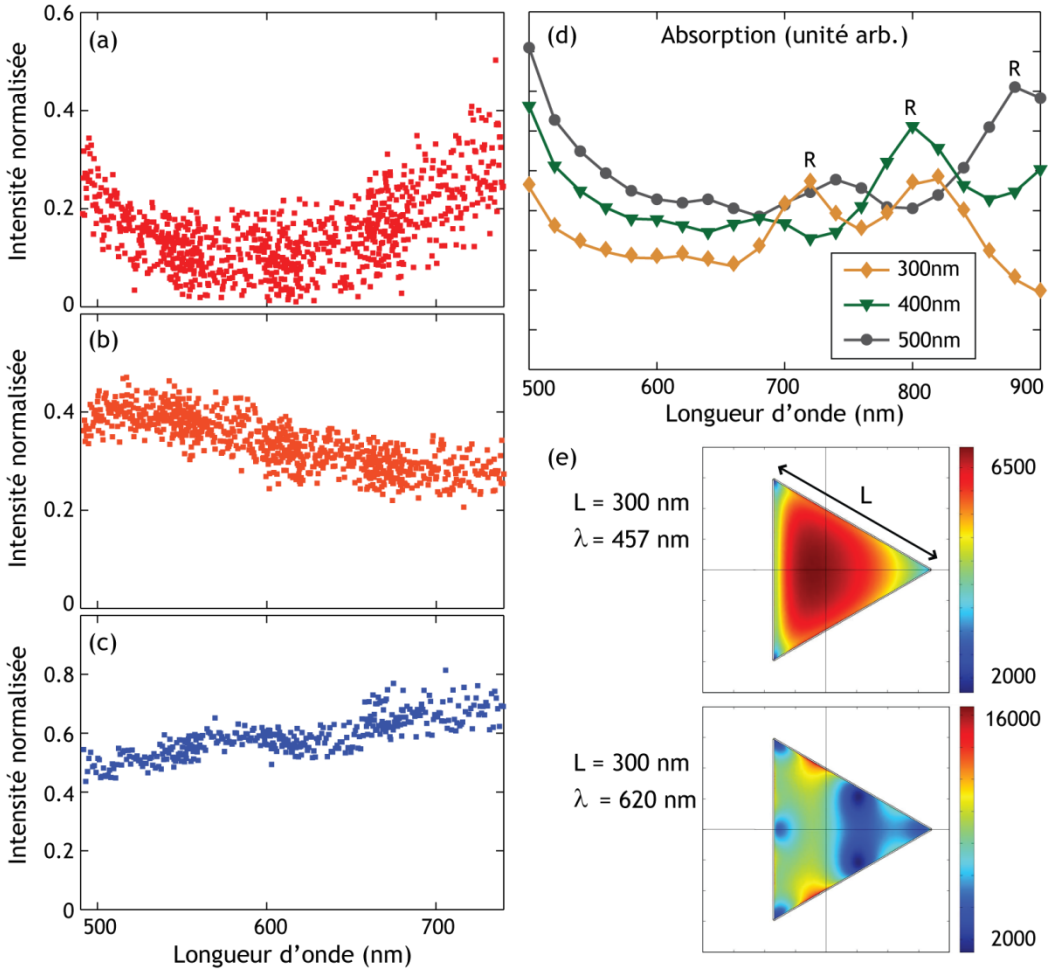


Figure 5.18 : (a–c) Spectres d'extinction (voir équation (2.1)) de nano-prismes uniques. Spectres (a) et (b) mesurés en champ proche sur deux prismes différents avec une même pointe. Le spectre (b) est celui du prisme de la Figure 5.17. Spectre (c) pris sur un troisième prisme avec une autre pointe maintenue à un micron de la surface. (d) Spectres d'absorption calculés pour des prismes en or de différentes tailles. (e) Cartes simulées de l'intensité diffusée au niveau du prisme, pour un prisme de 300 nm de côté, à 457 nm (excitation du YAG:Ce, dans l'interbande de l'or) et à 620 nm (résonance du prisme de 300 nm). Noter l'échelle différente sur les deux images.

La Figure 5.18 (a–c) présente les spectres d'extinction obtenus sur différents prismes avec les sondes actives. Les spectres (a) et (b) ont été mesurés en champ proche, le spectre (c) en gardant la pointe à distance. Comme mentionné précédemment, on peut considérer le signal analysé par le spectromètre comme une combinaison des champs émis par la sonde active (ensemble de dipôles incohérents) et par la nanostructure, la réponse de la nanostructure dépendant de ses propriétés plasmoniques (résonances plasmoniques, voir 1.1.3). Cependant, l'analyse exacte de l'extinction est compliquée par le fait que la source de lumière est constituée d'émetteurs fluorescents sensibles à leur environnement électromagnétique. Il est possible qu'en champ proche, la présence du prisme modifie les propriétés de la sonde active. L'émission d'une source fluorescente est dictée par le taux d'excitation (extérieur à l'émetteur) et par l'équilibre de ses taux de désexcitation radiatif et non radiatif (cf. Figure 1.8 (a)). Or ces trois taux sont directement influencés par l'environnement local autour de la source (*25*) et il est connu qu'une nanoparticule métallique dans un champ électromagnétique modifie la répartition du champ dans son environnement proche. Dans notre cas, deux phénomènes peuvent jouer : (1) la distribution de la lumière à 457 nm amenée par la pointe peut être modifiée par la présence d'un nano-prisme et entraîner un changement des conditions d'excitation des ions cérium de la sonde active et (2) les propriétés d'émission des ions peuvent aussi se trouver modifiées par la présence du prisme (extinction de la luminescence (*quenching*) par exemple). Cependant, pour notre système, on ne sait pas si ces phénomènes sont notables ou non.

Pour s'affranchir de toute influence du champ proche, des mesures ont été réalisées avec la pointe située à un micron au-dessus de la surface de l'échantillon. Les spectres pris sur un nano-prisme ou en regard de la surface de verre deviennent alors réellement comparables et l'analyse du spectre d'extinction qu'on en tire devient moins compliquée. On se rapproche ainsi de la méthode présentée par exemple dans les références (*24*) et (*26*) où les auteurs utilisent la lumière d'un laser blanc supercontiuum injectée dans une pointe SNOM à ouverture pour étudier les propriétés d'extinction de nano-objets en or.
Un spectre d'extinction pris dans ces conditions est présenté Figure 5.18 (c). Cela montre que la source de lumière est suffisamment intense pour réaliser de telles mesures. Cependant, pour aller plus loin dans l'analyse, il est nécessaire de réaliser pour un même objet et une même pointe des spectres en champ lointain et d'autres en champ proche. La comparaison des spectres obtenus permettrait de conclure quant à l'influence de la présence du prisme sur l'émission des ions cérium de la pointe.

Des simulations des propriétés optiques des prismes ont été réalisées par Guillaume Bachelier (équipe Champ proche, Institut Néel) par la méthode des éléments finis (*Finite element method*) et en utilisant la formulation du champ diffusé (*Scattered field formulation*). Le champ total que l'on cherche à évaluer est décomposé en un champ incident, a priori connu, et un champ diffusé par la particule. Les particules considérées pour la simulation sont des nano-triangles en or d'épaisseur e =10 nm et de côté L (L = 300, 400 ou 500 nm) dans un milieu

anisotrope (air et verre). Il n'est pas possible d'envisager une simulation exacte de l'illumination par la pointe en raison de la complexité de l'émetteur. En effet, il s'agit d'un volume contenant un nombre important de dipôles-émetteurs (ions cérium), orientés de manière aléatoire et émettant de façon incohérente. Il est irréaliste d'essayer de calculer l'émission d'un tel système donc nous avons utilisé beaucoup plus simplement un faisceau de lumière blanche focalisée au niveau de la particule du côté air. Ce champ incident est calculé de manière analytique en utilisant la méthode décrite dans la référence (*27*). Elle permet de déterminer les différentes composantes vectorielles d'un faisceau gaussien focalisé par un objectif de microscope (NA = 1.4 et f' = 2 mm) dans l'air (n = 1). Le substrat de verre a été pris en compte en appliquant sur chaque composante de Fourier (dans l'espace des vecteurs d'onde) les coefficients de Fresnel relatifs à la réflexion et à la transmission. La résolution numérique fournit alors pour une longueur d'onde le champ diffusé au voisinage de la particule (champ proche) (Figure 5.18 (e)) et la distribution des courants dans la particule. C'est cette dernière qui est utilisée pour calculer en particulier le spectre d'absorption des particules selon la formule :

$$\mathcal{P}_{abs}(\lambda) = \int \vec{j}(\lambda) \cdot \vec{E}(\lambda) dV \propto \int E^2 dV \qquad (5.2)$$

Les spectres d'absorption calculés pour des particules de trois tailles différentes sont donnés Figure 5.18 (d). Comme attendu, on observe que les pics de résonance se décalent vers le rouge (voir par exemple le pic noté R sur la Figure 5.18 (d)) lorsque la taille des prismes augmente. Le nombre de résonances est important et il s'agit de résonances d'ordre élevé. On le vérifie en traçant la carte de l'intensité diffusée au niveau du prisme à la résonance (par exemple, Figure 5.18 (e) pour la résonance à 620 nm d'un prisme de 300 nm de côté). Le nombre important de nœuds dans le signal indique un ordre de résonance élevé. Cela est dû au rapport d'aspect L/e très grand pour ces particules, autour de 50. La remontée du signal en-dessous de 500 nm est attribuée à l'absorption importante par les transitions interbandes de l'or. Dans ce cas, la distribution d'intensité diffusée (par exemple à 457 nm, longueur d'onde d'excitation du YAG:Ce) est quasi uniforme.

Ces spectres permettent de rendre compte des résultats qu'il serait possible d'obtenir en étudiant expérimentalement l'absorption d'objets uniques en confocal avec un laser supercontinuum. Une comparaison quantitative entre les spectres calculés et mesurés parait difficile à cause des conditions d'illumination très spécifiques dans lesquelles nous travaillons. De plus, la morphologie des objets étudiés, qui modifie sensiblement la réponse optique de l'objet, peut difficilement être déterminée avec précision avec les images topographiques obtenues expérimentalement. Cependant, il est intéressant d'observer que l'on retrouve qualitativement la forme des résonances, en particulier pour le spectre expérimental (c).

Sur les spectres calculés, la diffusion n'est pas encore prise en compte. Au vu de l'épaisseur très faible des particules, on a supposé pour l'instant que l'absorption domine. Cependant, il est probable que la diffusion contribue elle-aussi au signal.

Dans un deuxième temps, cette contribution pourra être ajoutée au modèle, ce qui permettra de calculer des spectres d'extinction complets.

Ces mesures soulèvent plus de questions qu'elles ne donnent de réponses car l'ensemble de données collectées est assez partiel. Il est dû au fait que nous avions peu de sondes actives à notre disposition et que plusieurs ont été cassées dans les manipulations précédant la mise en place des pointes dans le microscope et d'autres l'ont été avant acquisition de la totalité des mesures voulues.

5.3.4. Perspectives

Malgré tout, les résultats obtenus présentent des pistes intéressantes pour de nouvelles séries de manipulations. Il est avant tout nécessaire de collecter plus de données afin d'obtenir des réponses aux interrogations formulées au cours des pages précédentes, telles que la raison du décalage entre imagerie et topographie (p. 189) ou l'influence du champ proche sur le spectre du YAG:Ce (p. 191).

La réponse spectrale des prismes dépend fortement de leur taille et de leur forme. Afin de pouvoir réaliser une comparaison entre les spectres mesurés et calculés, il serait intéressant de connaître les caractéristiques des objets avant l'imagerie en SNOM. Cela pourrait être effectué en dispersant les prismes sur un substrat garni de repères lithographiés qui permettraient un pré-repérage au MEB de leur distribution. Une autre piste serait d'effectuer une étude avec une source-laser de lumière blanche, type laser supercontiuum, en champ lointain (faisceau focalisé sur la surface de l'échantillon où sont dispersés les prismes (*23*)) ou en SNOM à ouverture (*24*). On pourrait aussi envisager, en travaillant sur la résolution optique, réaliser des cartographies résolues spatialement de la distribution de l'intensité en champ proche au niveau du prisme. Il serait aussi intéressant de prendre des mesures sur les prismes dans d'autres configurations (PSTM ou excitation-collection par la pointe).

Les agrégats de YAG:Ce synthétisés par LECBD permettent de fabriquer des sondes actives aux applications multiples. Si le peu de résultats obtenus sur la réduction du volume d'émetteurs en bout de pointe n'en fait pas un candidat idéal pour la microscopie champ proche de haute résolution, d'autres applications intéressantes peuvent être envisagées comme par exemple l'étude de nanoparticules plasmoniques, proposée en dernière partie de ce chapitre et qui peuvent être envisagées dans le cadre de l'optimisation de l'émission du cérium grâce à des structures plasmoniques pour la fabrication de LED blanches (*28*), ou d'autres études s'intéressant au transfert d'énergie du YAG:Ce vers un accepteur adapté (*29*).

Bibliographie du chapitre

1. A. Cuche, Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nano-diamants fluorescents, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1 (2009).

2. X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han, YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method, *Materials Research Bulletin* **39**, 1923(2004).

3. M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, T. Yanagitani, Optical spectra of undoped and rare-earth-(=Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic Y3Al5O12, *Journal of Applied Physics* **69**, 3709 (1991).

4. P. Schlotter *et al.*, Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs, *Materials Science and Engineering: B* **59**, 390 (1999).

5. D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, S. Singh, Enhanced luminescence of Y3Al5O12:Ce3+ nanophosphor for white light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* **89**, 173118 (2006).

6. M. J. Weber, Nonradiative decay from 5d states of rare earths in crystals, *Solid State Communications* **12**, 741 (1973).

7. H. Merenga, J. Andriessen, C. W. E. van Eijk, Position of 4f and 5d energy levels of Ce[3+] in the band gap of CeF3, YAG and LSO, *Radiation Measurements* **24**, 343 (1995).

8. E. Zych, C. Brecher, J. Glodo, Kinetics of cerium emission in a YAG: Ce single crystal: the role of traps, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 1947 (2000).

9. L. T. Su *et al.*, Photoluminescence phenomena of Ce3+ -doped Y3Al5O12 nanophosphors, *Journal of Applied Physics* **102**, 083541 (2007).

10. S. Zhou, Z. Fu, J. Zhang, S. Zhang, Spectral properties of rare-earth ions in nanocrystalline YAG:Re (Re=Ce3+, Pr3+, Tb3+), *Journal of Luminescence* **118**, 179 (2006).

11. A. Cuche *et al.*, Fluorescent oxide nanoparticles adapted to active tips for near-field optics, *Nanotechnology* **20**, 015603 (2009).

12. R. Asakura *et al.*, Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce3+ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction, *Journal of Luminescence* **127**, 416 (2007).

13. A. Purwanto *et al.*, High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process, *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 350 (2008).

14. G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Structural and optical properties of YAG:Ce phosphors by sol–gel combustion method, *Journal of Crystal Growth* **279**, 357 (2005).

15. 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, *Nano letters* **7**, 28 (2007).

16. A. L. Biance *et al.*, Focused ion beam sculpted membranes for nanoscience tooling, *Microelectronic Engineering* **83**, 1474 (2006).

17. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, Colloidal gold and silver triangular nanoprisms., *Small* **5**, 646 (2009).

18. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668 (2003).

19. L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms., *Nano letters* **6**, 2060 (2006).

20. R. Marty, G. Baffou, A. Arbouet, C. Girard, R. Quidant, Charge distribution induced inside complex plasmonic nanoparticles., *Optics express* **18**, 3035 (2010).

21. M. Rang *et al.*, Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms, *Nano letters* **8**, 3357 (2008).

22. J. Nelayah *et al.*, Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle, *Nature Physics* **3**, 348 (2007).

23. K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, V. Sandoghdar, Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy, *Physical Review Letters* **93**, 037401 (2004).

24. M. Achermann *et al.*, Near-field spectroscopy of surface plasmons in flat gold nanoparticles, *Optics letters* **32**, 2254 (2007).

25. P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence, *Physical Review Letters* **96** 113002 (2006).

26. A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, M. I. Stockman, V. I. Klimov, Broadband near-field interference spectroscopy of metal nanoparticles using a femtosecond white-light continuum., *Optics letters* **28**, 1686 (2003).

27. L. Novotny, B. Hecht, *Principles of Nano-optics*, (Cambridge University Press, London, 2006).

28. W.-H. Chao, R.-J. Wu, C.-S. Tsai, T.-B. Wu, Surface plasmon-enhanced emission from Ag-coated Ce doped Y3Al5O12 thin films phosphor capped with a dielectric layer of SiO2, *Journal of Applied Physics* **107**, 013101 (2010).

29. S. F. Wuister, C. D. M. Donega, A. Meijerink, Efficient energy transfer between nanocrystalline YAG:Ce and TRITC, *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 1633 (2004).

Conclusion

Le travail de thèse développé dans ce manuscrit s'inscrit dans une double thématique de la microscopie optique en champ proche et de la plasmonique. Le microscope optique en champ proche constitue la base permettant l'étude des modes plasmoniques existant à la surface des structures métalliques. De ce fait, les conclusions de mon travail peuvent être organisées selon deux axes : d'une part, le développement expérimental regroupant le travail sur les sondes actives et les avancées techniques réalisées sur le microscope et d'autre part, les conclusions fondamentales obtenues en plasmonique sur les deux systèmes étudiés, les nano-prismes couplés aux particules de YAG:Ce et les films d'or étendus couplés aux nano-diamants.

- *Développement expérimental et sondes actives :*

Deux sources de fluorescence ont été utilisées pour fabriquer des sondes actives.
La première, le centre NV dans les nano-diamants, peut se trouver isolée dans un nanocristal unique. Cela permet d'atteindre un régime d'émission de la lumière où les photons sont émis un par un. La seconde, les agrégats de YAG dopé au cérium, est au contraire constituée d'un grand nombre d'émetteurs atomiques. De cette manière, la source obtenue est une source large bande, incohérente dont la statistique est celle d'une source thermique.

Le travail qui a été accompli grâce à ces deux sources démontre l'intérêt des sondes actives pour la nano-optique. La liberté qu'elles procurent dans la manipulation des nano-objets permet d'envisager de nombreux types d'expériences au niveau de l'émetteur unique, comme pour le centre NV par exemple, ou en tout cas avec un faible nombre de particules comme dans le cas du YAG:Ce. Ce système que nous avons appliqué en plasmonique pourrait donc très bien être utilisé dans d'autres domaines comme pour la magnétométrie ultrasensible résolue spatialement avec un spin unique (celui du centre NV^-) (*1*) ou bien la cartographie de la densité locale d'états photoniques en utilisant la modification de la durée de vie d'un seul ou d'un ensemble d'émetteurs fluorescents (*2*) (*3*). Ainsi, le SNOM à sonde active représente une base expérimentale adaptable dans des situations variées nécessitant le contrôle précis d'un ou plusieurs émetteurs à proximité d'une surface.

Les caractérisations menées sur les centres NV nous ont permis de mettre en évidence le phénomène de photochromisme du centre, c'est-à-dire la bascule photoassistée du centre NV entre deux états de charge différents (NV^0 et NV^-). Les résultats obtenus en particulier sur les corrélations croisées montrent que ce

phénomène est encore loin d'être compris précisément. Des nouvelles études sont envisagées pour gagner en compréhension en particulier sur la dynamique du phénomène.

Concernant les agrégats de YAG:Ce, l'étude du matériau a constitué une part importante du travail du travail effectué à Lyon au Laboratoire de physique de la matière condensée et nanostructures en collaboration avec Bruno Masenelli. L'objectif était d'améliorer l'efficacité de la luminescence des nanoparticules en jouant sur le taux de dopage en cérium du matériau. Cette étude, importante pour obtenir une source ponctuelle en bout de pointe la plus lumineuse possible, trouve aussi des applications pour les autres utilisations courantes ou envisagées de ces particules fluorescentes (LED, afficheurs fluorescents, écrans plasma, etc.). La conclusion est positive puisque ce travail a permis d'identifier un taux de dopage optimal de 4% de cérium en substitution de l'yttrium permettant de multiplier par 20 la luminescence des particules synthétisées. La mise en œuvre de ces particules dopées à 4% (au lieu de 0.2% auparavant) en sonde active a ouvert la perspective à des études intéressantes en plasmonique sur des nanostructures présentant des résonances plasmoniques complexes (nano-prismes).

D'un point de vue de la technique expérimentale, cette thèse m'a permis de continuer le développement du microscope optique en champ proche commencé au cours des thèses de Yannick Sonnefraud et Aurélien Cuche. En remplaçant l'électronique de commande, nous avons pu atteindre un meilleur contrôle et une meilleure qualité de l'asservissement.

La technique d'accroche des nano-diamants mise au point par Aurélien Cuche a confirmé son potentiel pour l'optique et la plasmonique quantiques comme cela sera souligné dans la troisième partie de cette conclusion. Les tentatives pour améliorer les sondes actives à base de YAG:Ce, en particulier la gravure au FIB pour limiter le volume d'émetteurs en bout de pointes n'ont pas donné les résultats escomptés mais il a été montré que la méthode de fabrication « simple », c'est-à-dire sans gravure au FIB, permet déjà des applications très intéressantes.

Un travail précis a aussi été effectué sur d'autres aspects du montage optique. En étudiant le montage de microscopie de fuites radiatives, nous avons pu gagner en compréhension sur les processus d'imagerie et obtenir des images à la fois dans le plan direct et dans le plan de Fourier permettant des mesures quantitatives des différents phénomènes. L'analyse des mesures d'autocorrélation pour les délais importants ont permis de mettre en évidence un biais de la mesure telle qu'elle est effectuée avec le corrélateur HBT.

Le montage expérimental tel que je l'ai fait évoluer, seule et avec la collaboration de mes deux stagiaires, Pierre-Yves Allemand et James Hulse, permet aujourd'hui d'envisager un grand nombre d'expériences dans la continuité des expériences de plasmonique quantique déjà réalisées.

- *Plasmonique des nano-prismes*

Les pointes à base d'agrégats de YAG:Ce ont été appliquées à l'étude de nanoparticules plasmoniques : les nano-prismes colloïdaux en or. Ce système dépasse par sa complexité d'autres études qui ont pu être effectuées jusque là. En effet, aux effets de diffusion et d'exaltation de la lumière par la présence du prisme, il est nécessaire d'intégrer aussi le fait que l'objet étudié peut modifier l'émission de la source.

Le spectre très large du YAG nous a permis d'étudier la réponse spectrale des prismes sur une plage de longueur d'onde assez grande entre 500 et 750 nm. En accompagnant ces mesures de caractérisations complémentaires par d'autres techniques (spectroscopie en lumière blanche et SNOM à ouverture par exemple), il nous sera possible de comprendre plus précisément l'interaction entre les ions cérium et les nano-prismes pour savoir si la présence du prisme dans le champ proche des émetteurs est effectivement responsable d'une modification des réponses à la fois spectrale et temporelle (durée de vie radiative) mesurées. Cette étude est intéressante dans le cadre de l'optimisation de l'émission du cérium grâce à des structures plasmoniques par exemple pour la fabrication de LED blanches plus efficaces (*4*).

En parallèle de l'étude expérimentale, nous avons commencé à étudier les résonances plasmoniques de ces nano-prisme d'un point de vue théorique par la méthode des éléments finis.

- *Plasmonique quantique sur des films d'or couplés à des centres NV*

Les sondes actives à base de nano-diamants fluorescents nous ont permis l'étude des plasmons de surface guidés sur une interface air/or dans le régime de la plasmonique quantique. Après avoir montré que la sonde active constitue une source efficace de SP quantiques, ces SP ont été étudiés quantitativement à la fois dans le plan direct et dans le plan de Fourier grâce à la microscopie de fuites radiatives sur un film fin. Nous avons pu mettre en évidence la nature duale du SP : les images LRM démontrent clairement la nature ondulatoire de ce mode d'interface tandis que le creux à délai nul nettement visible sur la mesure de la fonction d'autocorrélation de la lumière collectée au niveau du cercle plasmonique, provenant essentiellement de l'émission des cinq NV utilisés dans cette expérience, assure que les SP ont été excités de manière quantifiée, signature de leur nature corpusculaire.

Grâce à la mise en œuvre du diamant en sonde active, on gagne aussi en contrôle sur le point d'injection des SP, par rapport à d'autres expériences de plasmonique quantique où les émetteurs sont dispersés au hasard sur la surface (*5*).

Cette source de plasmons quantiques permet d'envisager approfondir les résultats actuels en étudiant en plus de la cohérence du second ordre, la cohérence du premier ordre de ce système. La longueur de cohérence des plasmons de surface

est déterminée par la longueur de cohérence de la source excitatrice, les centres NV. Pour l'instant, nous avons estimé cette longueur de cohérence d'après le spectre d'émission des centres NV :

$$L_{\text{cohérence}} = \frac{\langle \lambda_{moy} \rangle^2}{\Delta\lambda} \approx \frac{0.65^2}{0.1} = 4.2\ \mu\text{m}.$$

L'étude (*6*) reporte la mesure à basse température (4 K) du temps de cohérence du centre NV^- dans un nano-diamant : la cohérence temporelle mesurée à 13 fs pour le spectre entier s'allonge à 5 ps lorsque seule la ZPL est prise en compte. La conversion du temps de cohérence en longueur implique une longueur de cohérence à basse température de 3.9 µm, très proche de la longueur que nous avons estimée grâce au spectre. Ces échelles de longueur sont tout à fait accessibles sur notre dispositif. Cette étude pourrait par exemple se baser sur l'analyse de la visibilité des franges d'interférence créées par un plasmon unique excité par la sonde active à photons uniques en différents points d'une nanostructure annulaire gravée dans un film épais et diffusé au bord de l'anneau. Grâce aux modifications que je lui ai apportées, notre dispositif expérimental permet désormais cette approche originale.

1. L. Rondin *et al.*, Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer, *Applied Physics Letters* **100**, 153118 (2012).

2. R. Marty, A. Arbouet, V. Paillard, C. Girard, G. Colas Des Francs, Photon antibunching in the optical near field, *Physical Review B* **82**, 081403 (2010).

3. M. Frimmer, Y. Chen, A. F. Koenderink, Scanning emitter lifetime imaging microscopy for spontaneous emission control, *Physical Review Letters* **107**, 123602 (2011).

4. W.-H. Chao, R.-J. Wu, C.-S. Tsai, T.-B. Wu, Surface plasmon-enhanced emission from Ag-coated Ce doped Y3Al5O12 thin films phosphor capped with a dielectric layer of SiO2, *Journal of Applied Physics* **107**, 013101 (2010).

5. A. V. Akimov *et al.*, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots, *Nature* **450**, 402 (2007).

6. F. Jelezko, a. Volkmer, I. Popa, K. Rebane, J. Wrachtrup, Coherence length of photons from a single quantum system, *Physical Review A* **67**, 041802 (2003).

ANNEXES

Annexe A. Calibration de l'amplitude de vibration du diapason

La mesure absolue de l'amplitude de vibration du diapason est réalisée avec un interféromètre optique fibré présenté Figure A.19.

Le faisceau laser (λ = 670 nm) est injecté dans la fibre optique par l'entrée A1, puis il se propage à travers le coupleur X où il subit une division de son intensité entre les deux bras B1 et B2. Nous nous intéresserons uniquement à la sortie B1. (La sortie B2 peut être utilisée par exemple pour contrôler l'intensité du laser.) En B1, la fibre est amenée perpendiculairement à la tranche du diapason afin de former une cavité Fabry-Pérot. L'électrode métallisée située sur le bras du diapason sert de réflecteur. L'autre paroi de la cavité est formée par l'extrémité clivée de la fibre. Une faible part de l'intensité (≅ 3 %) est réfléchie directement au niveau de l'extrémité de la fibre (S1). Le reste (S2) est transmis et vient se réfléchir sur la branche du diapason pour être collecté de nouveau dans la fibre. Seule une petite fraction des 97% transmis est recollectée après réflexion sur le diapason.

Les signaux S1 et S2 interfèrent dans la fibre et le résultat de ces interférences est mesuré sur la sortie A2 par une photodiode. Du fait de la faible cohérence du laser et du faible coefficient de réflexion de la fibre, on peut négliger les réflexions multiples à l'intérieur de la cavité. En première approximation, le signal collecté en A2 peut donc être modélisé par un processus d'interférence à deux ondes :

$$I = I_0 + \Delta I_0 \cdot \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda} d + \phi\right) \tag{A.3}$$

où d est la distance entre l'extrémité de la fibre optique et le bras du diapason et λ = 670 nm, la longueur d'onde de la source. I est le signal lumineux collecté sur la photodiode. On mesure en réalité U_{phd}, une tension proportionnelle à I après conversion du courant délivré par la photodiode par un convertisseur courant-tension bas bruit.

Plus de détails peuvent être trouvés dans la thèse de Justine Laurent (*1*).

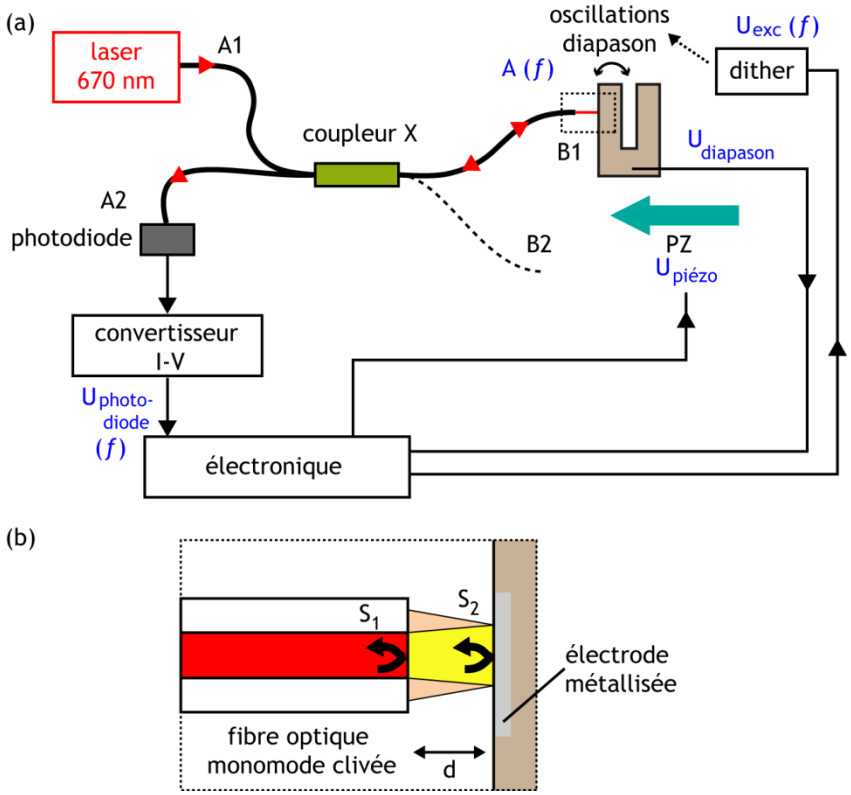


Figure A.19 : (a) Schéma de l'interféromètre utilisé pour la calibration de l'amplitude de vibration du diapason. (b) Détail de la cavité Fabry-Pérot considérée.

La mesure de l'amplitude de vibration à résonance se fait en deux temps :

- Dans un premier temps, il est nécessaire de fixer un point de fonctionnement. Pour cela, on enregistre la variation d'intensité avec la taille de la cavité. Le diapason est au repos, la tension d'excitation du *dither* vaut zéro. Le support du diapason peut être translaté grâce à une céramique piézoélectrique (PZ) afin de varier la distance entre la fibre et le bras du diapason. On enregistre la modulation d'intensité collectée en A2 en fonction de la tension appliquée sur PZ. La Figure A.20 (a) présente la courbe obtenue. Les franges peuvent être modélisées par l'expression (A.3) ci-dessus. De cette manière, on détermine que l'élongation de PZ en fonction de la tension $U_{piézo}$ appliquée vaut $\cong 48$ nm/V. On choisit le point de fonctionnement P, tel qu'en ce point, la réponse ΔU_{phd} au déplacement Δd est maximale. Cela correspond à la partie linéaire de la courbe :

$$\Delta U_{phd} \cong \Delta U_0 \cdot \frac{4\pi}{\lambda} \Delta d \qquad \text{(A.4)}$$

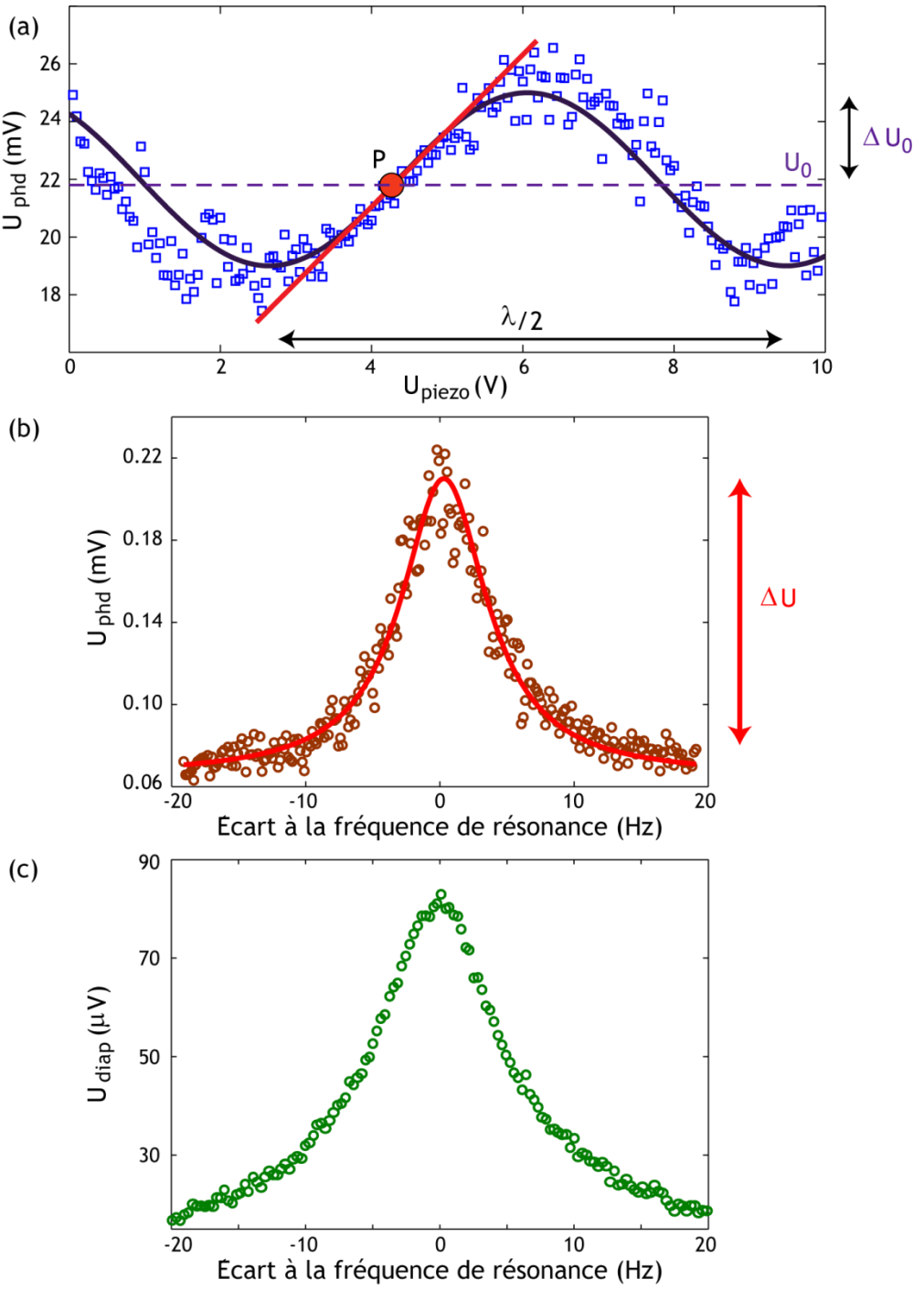


Figure A.20 : (a) Variation de la tension mesurée sur la photodiode U_{phd} en fonction de la tension $U_{piézo}$ appliquée sur PZ.
(b) Courbe de résonance pour le signal optique mesuré sur A2 : $U_{phd}(f)$.
(c) Courbe de résonance pour la tension aux bornes du diapason : U_{diap} (f).
La fréquence de résonance f_0 mesurée pour ce diapason est 32765 Hz.

- La deuxième étape correspond à la mesure proprement dite. La position relative entre la fibre et le bras du diapason est fixée. Le diapason est excité via le *dither* à une fréquence *f*. La détection synchrone permet de récupérer l'amplitude du signal collecté par la photodiode à la fréquence *f* d'excitation, $U_{phd}(f)$. En balayant la fréquence autour de f_0, on change A, l'amplitude de vibration du diapason et donc la taille de la cavité. Cela se traduit par une variation du signal de la photodiode. La Figure A.20 (b) présente la mesure optique de la résonance. Le signal obtenu pour $f \neq f_0$ correspond à une amplitude de vibration nulle. À $f = f_0$, le signal correspond à l'amplitude de vibration maximale. Comme on a fait en sorte de se placer dans une zone de variation linéaire, la variation d'intensité ΔU est liée à A via l'expression (A.4). En mesurant ΔU pour différentes tensions d'excitation U_{exc} du *dither*, on obtient une relation entre U_{exc} et A.

Cependant, le lien existant entre l'excitation du *dither* et celle du diapason peut varier du simple au double suivant les pointes (à cause du collage, de la qualité des soudures électriques, etc.). Au contraire, la tension mesurée aux bornes du diapason, U_{diap}, ne dépend pas de la pointe. Une dernière mesure est donc nécessaire pour obtenir une calibration indépendante de la pointe utilisée : la variation de U_{diap} en fonction de la fréquence d'excitation présentée sur la Figure A.20 (c).

En combinant cette mesure à la précédente, on obtient une calibration indépendante de la pointe de la différence de potentiel mesurée aux bornes du diapason (U_{diap}) en fonction de l'amplitude de vibration des branches à la résonance (A) en nanomètres. Le résultat de la calibration est présenté Figure A.21.

Le coefficient de proportionnalité liant le signal brut aux bornes du diapason U_{diap} à l'amplitude de vibration A vaut :

$$35 \pm 4\ \mu V/nm \qquad (A.5)$$

1. J. Laurent, Mesure de la force de Casimir à basse température, Thèse Univertsité Joseph Fourier Grenoble 1 (2010).

2. K. Karrai, R. D. Grober, Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes, *Applied Physics Letters* **60**, 2484 (1995).

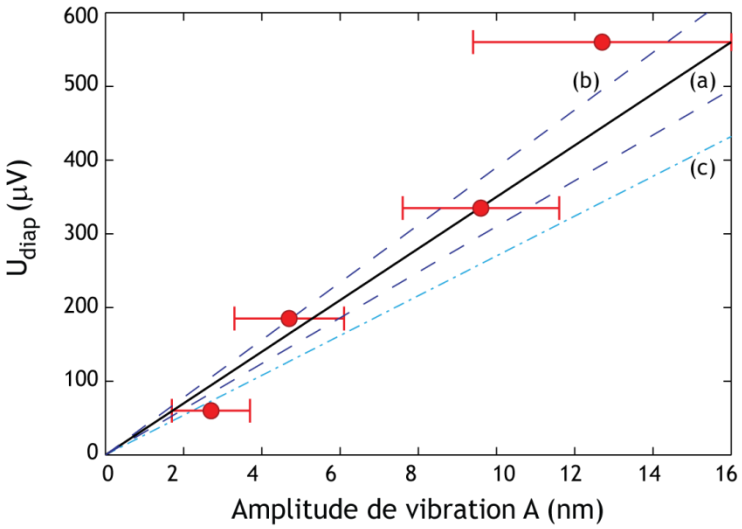


Figure A.21 : Calibration de la tension brute aux bornes du diapason à la résonance U_{diap} (en microvolts) en fonction l'amplitude de vibration des branches (A) (en nanomètres). Les données expérimentales apparaissent comme des points rouges. On a aussi représenté, en (a), la droite la mieux ajustée aux données, en (b) (deux courbes), les limites haute et basse et en (c), la calibration donnée dans (*2*).

Annexe B. Excitation des plasmons de surface d'un film d'argent

Dans toutes les expériences présentées dans ce manuscrit, nous avons utilisé des films d'or pour étudier les propriétés des SP quantiques émis par des centres NV. Cependant, il m'a paru intéressant de comparer ces résultats avec ceux que l'on peut obtenir sur des films d'argent. En effet, l'argent présente des avantages intéressants par rapport à l'or. L'absorption très faible dans l'argent assure des longueurs de propagation des SP beaucoup plus grandes que sur l'or. Par exemple, pour des SP excités à 650 nm, la longueur de propagation sur l'argent est environ 5 fois supérieure à la longueur de propagation sur l'or. De plus, les transitions interbandes dans l'argent sont situées à plus haute énergie, en-dessous de 400 nm. Cela signifie que sous excitation-laser autour de 500 nm, la luminescence d'un film d'argent est très faible voire nulle. Le but de cette annexe est de présenter les résultats préliminaires sur l'excitation des plasmons de surface de l'argent par la fluorescence de centres NV. Ils ont été obtenus en LRM sous excitation confocale à 515 nm pour un film d'argent de 50 nm d'épaisseur. Une goutte de solution de diamant n°2 a été déposée directement sur le film d'argent.

Dans un premier temps, on examine la réponse du film à la longueur d'onde d'excitation de 515 nm. L'absorption réduite fait que le laser excite directement des SP. Le minimum de réflectivité, signature caractéristique des SP en réflexion est bien visible lorsque l'on observe le plan de Fourier en LRM (Figure C.22 (a)).
On ajoute ensuite un filtre passe-haut à 532 nm pour étudier la fluorescence. Le film métallique seul n'émet quasiment aucune luminescence et on retrouve pour les cartographies obtenues en confocal un rapport signal-sur-bruit du même ordre que celui obtenu sur le verre (Figure C.22 (b)).

On compare la distribution d'intensité mesurée dans le plan de Fourier en fluorescence lorsque le faisceau-confocal excite le film seul (A) ou un objet se trouvant sur le film (B). Le signal obtenu en (A) présente une contribution parasite dont nous n'avons pas parlée dans le manuscrit car elle est toujours restée cachée par d'autres signaux, en particulier la luminescence du film d'or. Ici, elle est révélée car il n'y a aucune autre source de signal. On suppose que cette contribution assez intense provient du plan focal arrière de l'objectif, correspondant à des espèces organiques (colle ou huile) excitées par le faisceau et dont on collecte la luminescence (vraissemblablement due à un effet Raman) uniquement dans le plan de Fourier. Pour s'en débarrasser, on réalise la différence entre les images obtenues en A et B. Le résultat apparait sur la Figure C.22 (c). On retrouve l'ouverture numérique ainsi qu'un signal plasmonique en deux lobes.

L'apparition d'une polarisation différente de celle observée sur l'image (a) tend à confirmer que le signal mesuré correspond bien aux SP lancés par les centres NV contenus dans le nano-diamant B. Le(s) dipôle(s) de transition associé(s) au(x) centre(s) NV présents dans le faisceau présente(nt) probablement une forte composante dans le plan de l'échantillon.

On a complété les résultats obtenus en LRM par une étude spectrale rapide. Les mesures obtenues, présentées Figure C.22 (d), sont un peu inattendues. Le spectre mesuré en B ne ressemble pas du tout à celui d'un centre NV puisqu'il se situe beaucoup trop dans le vert. On a plutôt l'impression de retrouver l'allure du signal obtenu en A mais en beaucoup plus intense. Une première explication est que la luminescence du film d'argent est exaltée par la présence du diamant qui agit comme un objet diffuseur. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait renouveler la mesure sur un diamant ne contenant pas de centres NV.

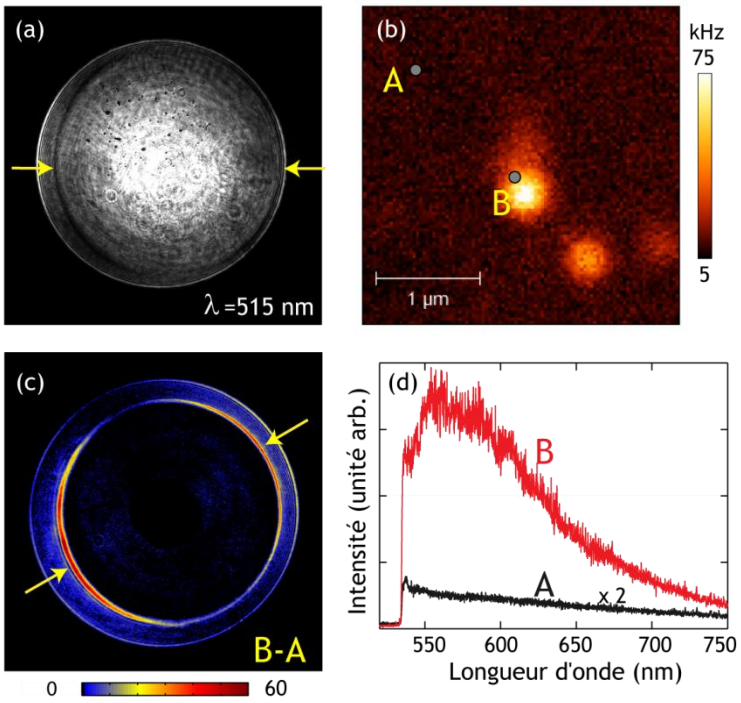


Figure C.22 : Étude de l'excitation de plasmons de surface sur un film d'argent. (a) : Distribution d'intensité dans le plan de Fourier mesurée en LRM pour une excitation monochromatique à 515 nm. (b) Cartographie du signal optique mesurée en confocal en fluorescence (passe-haut 532 nm) sur les nano-diamants dispersés sur le film d'argent. (c) Différence entre les signaux obtenus en LRM dans le plan de Fourier en B et A lorsque le filtre passe-haut est ajouté dans le faisceau. (d) Spectres de l'intensité collectée en A (courbe noire) et en B (courbe rouge). La courbe noire a été multipliée par deux pour plus de visibilité.

Les résultats partiels obtenus sur le film d'argent sont assez probants et intéressants. De plus amples investigations sont nécessaires pour compléter les données et comprendre plus précisément le couplage des photons émis par les centres NV en SP à la surface du film d'argent. En particulier, une expérience en SNOM pourrait être intéressante car elle permet de travailler en transmission, avec des puissances d'excitation bien moins intenses. Ainsi, on peut supposer que dans cette configuration, la luminescence parasite provenant du plan focal arrière sera beaucoup plus faible.

Notons enfin qu'il existe une différence fondamentale à travailler avec les NV sur un film d'argent au lieu de films d'or. En effet, comme les SP de l'argent sont excités à 515 nm, ils amènent une double contribution à la fois à l'excitation et à la collection (*1*). De cette manière, ce système constitue une base très intéressante pour étudier les effets photophysiques comme l'exaltation ou l'extinction de la fluorescence que les SP peuvent avoir sur les centres NV. Dans un autre domaine, on peut aussi imaginer une excitation à distance des nano-diamants par les SP à 515 nm.

1. F. D. Stefani, K. Vasilev, N. Bocchio, N. Stoyanova, M. Kreiter, Surface-plasmon-mediated single-molecule fluorescence through a thin metallic film, *Physical Review Letters* **94**, 023005 (2005).

Annexe C. Méthode d'imagerie par reconstruction du plan de Fourier

L'imagerie point par point telle qu'elle est réalisée en SNOM associe à chaque position $\overrightarrow{r_0}$ de la pointe un signal optique caractéristique $I(\overrightarrow{r_0})$. Dans toutes les expériences présentées dans le manuscrit, ce signal est collecté dans le plan-image du microscope grâce à une FOM de collection alignée avec la pointe. Cependant, nous avons aussi pu montrer qu'il est possible de collecter un signal caractéristique à chaque position de la pointe sur l'anneau plasmonique visible dans le plan de Fourier lorsqu'on travaille en LRM (voir 4.3.4). Alors, en associant cette nouvelle méthode de détection avec le balayage de l'échantillon, il est possible d'associer à chaque pixel l'intensité du cercle plasmonique (ou une fraction du cercle).

La méthode est illustrée par la Figure B.23. Une sonde active constituée d'un nano-diamant contenant deux à trois centres NV est balayée au-dessus d'un anneau de diamètre 1.7 µm gravé dans un film d'or fin. L'image (a) présente la cartographie du signal optique obtenu en SNOM traditionnel, c'est-à-dire en collectant le signal dans le plan direct sur une zone de faible étendue autour du bout de la pointe. La largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée pour l'anneau sur cette image est de l'ordre de 320 nm, sachant que la largeur réelle des sillons gravés en FIB est de 150 nm. Le signal topographique enregistré en parallèle du signal optique et présenté Figure B.23 (b) permet de retrouver approximativement cette valeur ($FWHM_{topo} \approx 170$ nm).

Pour mettre en œuvre le nouveau type d'imagerie dans le plan de Fourier, on ajoute la lentille de Fourier dans le faisceau (cf. Figure 2.19) de telle sorte que le plan de Fourier soit translaté au niveau du plan dans lequel se situe la FOM de collection. L'utilisation d'une fibre de 365 µm de diamètre associée à l'arrangement des lentilles permet d'obtenir une zone de collection dans le plan de Fourier telle qu'illustrée Figure B.23 (c) par le cercle jaune. Pour ne pas être gênés par la lumière autorisée un cache a été ajouté au centre de l'image de Fourier. On reprend le balayage de l'échantillon en enregistrant en chaque pixel, c'est-à-dire en chaque position de la pointe, le signal collecté dans cette nouvelle configuration. Comme c'est l'échantillon qui bouge, l'image dans le plan de Fourier ne change jamais de place donc on collecte le signal toujours sur la même portion du cercle de Fourier. Lorsque l'on compare les images (a) et (d) (mises à la même échelle pour plus de simplicité), on observe que la largeur à mi-hauteur de l'anneau est beaucoup plus faible sur l'image (d). Elle est de l'ordre que celle obtenue sur l'image topographique : $FWHM_{(d)} \approx 190$ nm.

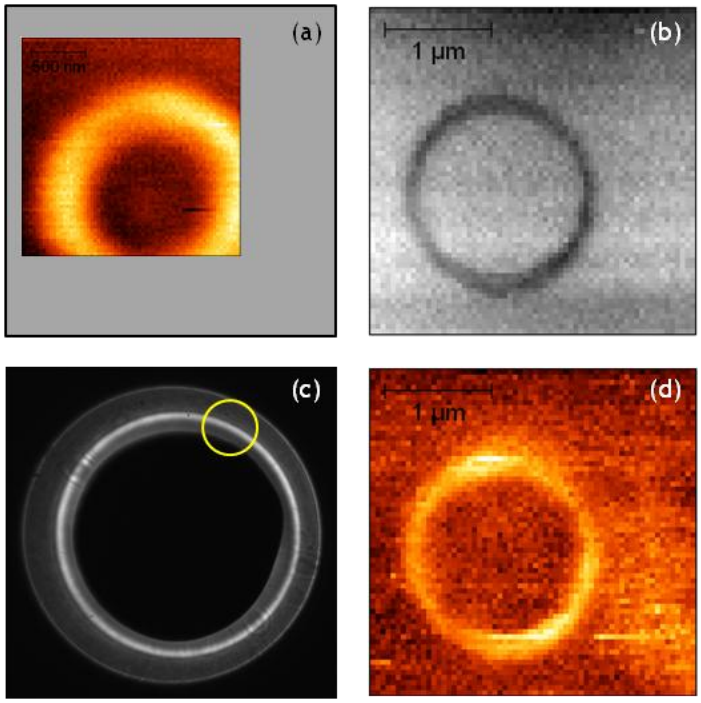


Figure B.23 : (a) Cartographie du signal optique en SNOM traditionnel avec une sonde active contenant deux à trois centres NV. L'image (a) apparait à la même échelle que l'image (d) pour permettre une comparaison plus simple des images. (b) Topographie de la structure, mesurée en même temps que l'image (d). (c) Arrangement utilisé pour la collection dans le plan de Fourier, image mesurée avec la pointe au centre de l'anneau. Le cercle jaune schématise la zone de collection. (d) Image optique reconstruite en collectant le signal dans la configuration présentée en (c). La pointe est la même qu'en (a).

RÉSUMÉ :

Les plasmons de surface (SP) sont des modes du champ électromagnétique confinés à l'interface entre un métal et un diélectrique. De par leur nature hybride, les SP permettent de concentrer et manipuler la lumière à des échelles sub-longueur d'onde. Ces propriétés sans précédent suscitent un grand intérêt, en particulier pour le transport et le traitement de l'information quantique mais aussi pour le contrôle de l'émission spontanée d'émetteurs fluorescents. Les études présentées dans ce manuscrit s'intéressent au couplage de nanostructures plasmoniques avec des nanoparticules luminescentes. L'outil utilisé est un microscope optique en champ proche (SNOM) dans lequel la nano-source de lumière est un nano-objet fluorescent attaché en bout de pointe (sonde active). Cette technique permet à la fois d'augmenter la résolution théorique accessible en SNOM mais aussi de positionner la sonde avec une précision nanométrique et de l'exciter directement grâce à la lumière laser injectée dans la fibre optique. En utilisant uniquement la lumière émise par l'objet, ces pointes ouvrent la voie à des études originales en nano-optique et en plasmonique. Dans ce travail de thèse, deux aspects distincts ont été abordés. D'une part, nous avons étudié les propriétés des plasmons de surface dans le régime de la plasmonique quantique en utilisant pour cela une sonde active fabriquée à base d'un émetteur de photons uniques, le centre NV (nitrogen-vacancy) contenu dans les nano-diamants. Les résultats fondamentaux obtenus sur ce système permettent d'envisager de nombreuses expériences en plasmonique quantique. D'autre part, le travail de développement des sondes actives à base de nanocristaux de YAG (yttrium-aluminum garnet) dopés au cérium a été poursuivi. Ces sondes nous ont permis de démarrer de nouvelles études sur les résonances plasmoniques localisées de particules colloïdales en or.

ABSTRACT :

Surface plasmons (SPs) are modes of the electromagnetic field confined at the interface between a metal and a dielectric. Due to their hybrid nature, the SPs can be used to concentrate and handle light on subwavelength scales. These unprecedented properties draw great interest, in particular for quantum information transport and processing and also for the control of spontaneous emission of fluorescent emitters. The studies presented in this manuscript report the coupling of plasmonic nanostructures with luminescent nanoparticles. The tool we use is a scanning near-field optical microscope (SNOM), in which the nano-source of light is a fluorescent nano-object attached at the end of the probe (active tip). This technique allows not only to reach a better optical resolution in SNOM but also to position the nano-emitter with a nanometre precision and to excite it directly thanks to the laser light injected into the optical fibre. By using only the light emitted by the object, these tips open the way to original studies in nano-optics and plasmonics. In this work, two distinct aspects were studied. First, we studied the properties of the SPs in the quantum plasmonics regime. For this purpose, we used an active tip based on single photons emitters which are the NV centres (nitrogen-vacancy centre) hosted in nanodiamonds. The fundamental results obtained on this system make it possible to consider many other quantum plasmonics experiments. In addition, a different type of active tips based on Cerium-doped YAG (yttrium-aluminum garnet) nanoparticules was developed. These probes allow us to start new studies on localised plasmonic resonances in colloidal gold particles.
