



Exaltations électromagnétiques, plasmons de surface localisés et champ proche optique.

Jean-Louis Bijeon

► To cite this version:

Jean-Louis Bijeon. Exaltations électromagnétiques, plasmons de surface localisés et champ proche optique.. Physique [physics]. Université de technologie de Compiègne, 2008. tel-02470920

HAL Id: tel-02470920

<https://utt.hal.science/tel-02470920>

Submitted on 7 Feb 2020

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Exaltations électromagnétiques, plasmons de surface localisés et champ proche optique

MÉMOIRE

Soutenance prévue le 11 décembre 2008

en vue de l'obtention de l'

**Habilitation à diriger des recherches de l'Université de Technologie
de Compiègne**

par

Jean-Louis Bijeon

Composition du jury

Rapporteurs : B. Cretin UFC
T. López Ríos CNRS-Grenoble
G. Millot UB

Examineurs : M. Bigerelle UTC
F. de Fornel UB-CNRS
O. Joubert CNRS-Grenoble
P. Royer UTT

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Bernard Cretin professeur à l'Université de Franche-Comté, Guy Millot professeur à l'Université de Bourgogne et Tomas López-Ríos directeur de recherche CNRS à l'Institut Néel de Grenoble d'avoir accepté, malgré leurs nombreuses obligations, de rapporter ce mémoire. Mes remerciements vont également aux examinateurs Frédérique de Fornel directeur de recherche CNRS à l'Institut Carnot de Bourgogne, Maxence Bigerelle professeur à l'Université de technologie de Compiègne, Olivier Joubert directeur de recherche CNRS au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique de Grenoble pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury.

J'accorde une mention spéciale de chaleureux remerciements à mon collègue et vieux complice Pascal Royer, professeur à l'Université de technologie de Troyes avec qui j'ai commencé l'aventure du LNIO et qui a accepté de faire partie du jury. Nos quelques échanges vifs sur des points de désaccords, lors des réunions de laboratoire restent dans la légende du LNIO, en tout cas ils sont sans grande conséquence sur l'amitié que je lui porte.

Il est une personne que je ne peux oublier dans ces remerciements, c'est Pierre-Michel Adam, mon collègue de bureau des débuts. Nous avons œuvré ensemble pendant de longues années, nous nous sommes soutenus mutuellement, nous étions en quelque sorte complémentaire. Les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues ont éclairé mon parcours ; sa culture scientifique très précise et très vaste m'a toujours épaté. Qu'il trouve dans ces lignes un réconfort certes bien mince, en tout cas, je lui souhaite le plus profond rétablissement et qu'il nous revienne en pleine forme après cet accident de la vie qui l'a éloigné de nous pendant des mois.

Mes remerciements ne peuvent oublier tous les collègues dijonnais et américains avec qui j'ai entretenu des liens forts de travail et souvent d'amitié au cours de ces années. Ils vont aussi et bien sur à mes jeunes collègues troyens sans exception (de toute façon ils sont tous plus jeunes) avec une mention spéciale pour Jérôme Plain avec qui le projet nanocapteurs a pu prendre son envol et Alexandre Vial le *Deus ex Machina* de la FDTD.

Je ne saurai omettre dans mes remerciements tous les étudiants stagiaires, doctorants et post-doctorants que j'ai encadrés durant toutes ces années, pour tous les travaux et les échanges tant amicaux que scientifiques que nous avons eus.

Je ne pourrai oublier le *staff* technique avec Régis Déturche l'homme des débuts et le roi de l'électronique, le monsieur tout est possible pour modifier les AFM ; Sergei Kostcheev l'homme qui parlait aux électrons pour dominer l'EBL comme jamais, et le dernier venu Stefan, qui a une idée toutes les 30 secondes pour entre autres faire évoluer sa RIE et l'utiliser au maximum de ses capacités.

Finalement et je ne voudrais pas l'oublier, ma chère femme Véronique, qui a accepté de relire ce mémoire, malgré un travail très prenant. Qu'elle en soit remerciée chaleureusement, avec mes excuses les plus sincères pour toutes les perturbations familiales que la rédaction a pu occasionner.

*Je dédie ce mémoire
à ma famille avec tout mon amour
Alexandre mon fils tant attendu, Véronique ma femme, Jacqueline ma maman, et mes beaux
parents Daniel et Colette.*

Sommaire

Introduction générale

Partie I Curriculum Vitae détaillé

1	Curriculum vitae	3
2	Activités d'enseignement	4
3	Activités scientifiques	5
4	Responsabilités et activités collectives :	6
5	Encadrements industriels et scientifiques	6
6	Liste des collaborations et contacts scientifiques	8
7	Transferts de technologie	9
8	Participation aux projets de recherche	10
9	Formation continue	12
10	Liste des publications et brevets	13
11	Liste des conférences ou colloques	16

Partie II Activités de recherche

Chapitre 1 Plasmons de surface et exaltations de champ associées	25
1.1 Introduction	25
1.2 Contexte scientifique et Stage de DEA	26
1.2.1 Plasmons de surface délocalisés	27
1.2.2 Plasmons de surface localisés	30
1.2.3 Stage de DEA	32
1.3 Travaux de thèse	34
1.3.1 Objectifs et actions menées	34

1.3.2	Résumé des travaux	35
1.4	Conclusion	42
Chapitre 2 Instrumentation en optique de champ proche et traitement du signal		45
2.1	Introduction	45
2.2	Les microscopes à sonde locale à DIJON en 1989, transferts à Spiral R & D	46
2.3	Instrumentation et signal en microscopie optique de champ proche à sonde sans ouverture	54
2.3.1	Première configuration au LNIO, SNOM à ouverture	56
2.3.2	Seconde configuration au LNIO, s-SNOM ou SNOM sans ouverture	59
2.4	Conclusion	72
Chapitre 3 De l'optique de champ proche vers la nanospectroscopie		73
3.1	Introduction	73
3.2	Plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques lithographiées	75
3.2.1	Études préparatoires sur les substrats métalliques SERS actifs	75
3.2.2	Les premiers pas vers la nanospectroscopie	78
3.3	Plasmons localisés et capteurs biologiques et chimiques	85
3.3.1	Support physique du nanocapteur	88
3.3.2	Modélisation du nanocapteur	89
3.3.3	Résultats en biologie : couples biotine/SA, biotine/anti-biotine	93
3.3.4	Résultats en chimie : alcanethiols et polyélectrolytes	97
3.3.5	Résultats en OCP	99
3.4	Conclusion	100
Conclusion générale et perspectives		103
Annexes		109
Annexe A Plaquette commerciale du Tunnelscan 512 Spiral R & D		109
Annexe B Plaquette commerciale du PSTM 1 Spiral R & D		115

Annexe C Principales publications : Travaux de Thèse	121
Annexe D Principales publications : Instrumentation en optique de champ proche et traitement du signal	139
Annexe E Principales publications : De l'optique de champ proche vers la nanospectroscopie	179
Table des figures	209
Bibliographie	213

Introduction générale

Ce mémoire établit le bilan d'une tranche de vie professionnelle, de 1985 à nos jours, soit quelques 23 ans de mes activités consacrées à la recherche. Ce document est construit de manière classique, divisé en deux parties distinctes mais qui se veulent malgré tout complémentaires.

La première partie est composée d'un Curriculum Vitae détaillé, dans lequel sont repris quelques renseignements administratifs, mon parcours académique, mes expériences professionnelles, mes activités d'enseignement et mes responsabilités et engagements exercés dans ce domaine depuis mon recrutement à l'Université de technologie de Troyes en 1994, un résumé de mes activités scientifiques, les responsabilités collectives passées et actuelles, les encadrements tant industriels qu'académiques à différents niveaux que j'ai effectués, mes participations à des jurys de thèse. Enfin, je complète ce CV par :

- une liste de collaborations passées, présentes et futures que j'ai été amenées à entretenir ;
- une liste des projets en recherche partenariale dans lesquels j'ai été porteur ou amené à collaborer à différents titres ;
- une liste détaillée et chronologique des différents projets de recherche dans lesquels je me suis impliqué au sein du LNIO jusqu'à nos jours ;
- une liste de formations spécifiques que j'ai suivies ;
- une liste à jour de publications et conférences.

La seconde partie est entièrement consacrée à mon parcours scientifique. Elle se divise en trois chapitres dont le fil conducteur est constitué par des travaux sur les plasmons de surface localisés et le champ proche optique. J'ai volontairement choisi ici de privilégier une division thématique des travaux scientifiques, la chronologie exacte étant détaillée dans la première partie.

Le premier chapitre, sans surprise, est consacré à ma période de découverte de la recherche, à la description de mes travaux de DEA et de thèse sous la direction de J.-P Goudonnet au Laboratoire de Photoélectricité de l'Université de Dijon, dirigé par Pierre Vernier. Il est l'occasion pour moi de présenter un certain nombre de points, de définir certains termes, sur les plasmons de surface en général qui s'avéreront utiles dans la lecture de ce mémoire. J'insiste sur le contexte scientifique de l'époque, car celui-ci aura bien évidemment une influence sur mon évolution scientifique. Je traite ici principalement des phénomènes d'exaltation de champ électromagnétique liés aux plasmons de surface

localisés et leurs applications dans l'effet Raman exalté de surface¹.

Le deuxième chapitre retrace mes activités en instrumentation et traitement du signal en optique de champ proche. Je m'attache tout d'abord à décrire le principe général de fonctionnement d'un microscope à sonde locale. Me plaçant ensuite dans le contexte de l'époque, c'est-à-dire au début de ce type de microscope à Dijon à la fin des années 1980, je présente tout d'abord les transferts technologiques que j'ai coordonnés : celui d'un microscope à effet tunnel électronique, puis d'un microscope à effet tunnel optique PSTM (Photon Scanning Optical Microscope) conçu en partenariat avec une équipe américaine. Le transfert s'est effectué du laboratoire de l'Université dijonnaise vers l'entreprise de recherche et développement (Spiral R & D) qui m'avait recruté. Pour le PSTM, je présente le principe physique qui gouverne son fonctionnement à savoir l'effet tunnel optique ; je relate son histoire, car il possède la particularité d'avoir été inventé simultanément en France à Besançon, et aux États Unis à Oak-Ridge, dans le laboratoire où j'avais effectué une partie de ma thèse. La saga du PSTM à DIJON s'achève pour moi en 1994. J'évoque alors la période de transition qui s'effectue de Dijon vers l'Université de technologie de Troyes, les projets scientifiques liés à la création du LNIO (Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique), puis la rupture de l'alliance avec l'équipe de J.-P. Goudonnet à Dijon. Ensuite vient la nouvelle définition des projets scientifiques qui font maintenant abstraction du PSTM. Ils sont résolument tournés vers l'optique de champ proche et ses applications en spectroscopies. La fin du chapitre est alors entièrement consacrée au développement des configurations expérimentales successives de l'équipe spectroscopie du LNIO constituée tout d'abord de Pascal Royer et de moi-même et enfin de Pierre-Michel Adam. Elles sont décrites dans le contexte des différentes thèses que j'ai coencadrées. Je présente principalement les méthodes de discrimination du champ proche optique par rapport au champ lointain utilisées en microscopie optique en champ proche à sonde sans ouverture. Les aspects théoriques de ces méthodes sont également décrits en détails, tout comme mes implications dans tous ces travaux. Le chapitre s'achève par la description d'une configuration originale de détection par comptage de photons fonctionnant sur le principe d'une démodulation synchrone.

Le troisième chapitre aborde des aspects applicatifs de l'optique de champ proche et une évolution vers la nanospectroscopie. La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) est une méthode analytique puissante (voir le chapitre 1), très intéressante à étudier en champ proche pour l'investigation de molécules adsorbées sur des surfaces rugueuses de métaux nobles. Nous espérions en combinant un microspectromètre Raman et un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture, améliorer la résolution des spectres obtenus en SERS, et plus fondamentalement accéder à la compréhension des phénomènes d'exaltation. La première partie de ce chapitre présente des études préliminaires engagées dans cette direction ; des résultats initiaux établis lors de stages de DEA, nous ont résolument conforté dans cette voie. Je présente alors principalement les travaux réalisés ensuite, qui s'appuient sur les potentialités modernes de la lithographie par faisceau d'électrons, et sur sa très grande capacité à réaliser des substrats constitués

1. Note : A l'époque on disait plutôt, effet Raman augmenté de surface.

de particules métalliques de forme et de taille parfaitement contrôlées afin d'obtenir des rendements d'exaltation hautement performants pour le SERS. Une étude optique systématique par spectroscopie d'extinction est présentée dans le cadre des travaux de thèse de Johan Grand. Les résultats obtenus sur l'observation de modes multipolaires des plasmons de surface pour des particules de grandes longueurs y sont exposés. Cette première partie s'achève sur la description d'une expérience de spectroscopie d'extinction en champ proche. L'expérience exploite la potentialité d'une source confinée de lumière blanche, obtenue par une fibre à cristaux photonique excitée par une source laser femtoseconde. Pour conclure, les premiers spectres réalisés sur une particule métallique unique sont révélés. La seconde partie du chapitre montre l'intérêt des résonances de plasmons de surface localisés dans des applications de détections d'espèces biologique ou chimique adsorbées sur substrats métalliques. Après une présentation du support physique du nanocapteur choisi (constitué de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent lithographiées), une modélisation analytique simple du dispositif est exposée. Elle montre le choix des paramètres pertinents à retenir pour l'analyse des spectres d'extinction, le décalage de la résonance en fonction de la variation d'indice et en fonction de la concentration de l'adsorbat. Un ensemble de résultats expérimentaux sont ensuite présentés, sur des molécules biologiques (couples biotine/ Streptavidine, biotine/antibiotine). Différents tableaux rassemblant les résultats obtenus à l'aide de la théorie évoquée ci-dessus sont donnés. De même, pour des molécules chimiques constituées d'alcanethiols et de polyélectrolytes, des résultats montrant l'extrême sensibilité des nanocapteurs sont exposés. Le chapitre se termine par la description convaincante d'un type de substrat original, constitué d'un ensemble de pointes en verre obtenues par lithographie holographique et fonctionnalisées à leur extrémité par des nanosphères d'or sur lesquelles sont déposés les adsorbats. Et s'achève finalement par quelques résultats obtenus en optique de champ proche en imagerie de contraste, à l'aide d'un dispositif à sonde à ouverture à pointe polymère.

Le mémoire se termine par mes conclusions ainsi que quelques perspectives.

Les annexes rassemblent quelques *documents historiques de grande valeur iconographique* comme on pourra en juger, et bien évidemment un certain nombre de publications dont j'ai été sinon le rédacteur, du moins le correcteur avisé, et pour la plupart un acteur majeur.

Première partie

Curriculum Vitae détaillé

1 Curriculum vitae

Bijeon Jean-Louis

Né le 12/07/1960 à DIJON (48 ans)

Marié, 1 enfant

Adresse personnelle :

31 Rue des terres roses

10150 LAVAU

Adresse professionnelle :

Pôle Physique, Mécanique, Matériaux et Nanotechnologie

Institut Charles Delaunay

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique

Université de technologie de Troyes

BP 2060

10010 TROYES cedex

Titres et diplômes

- Maître es Sciences Physiques 1983
- DEA de physique : spécialité Sciences des matériaux, DIJON juin 1985 Mention A.B, (classement 1/15), titre du mémoire : “Spectroscopie photoacoustique application à une cellule solaire. Etude théorique de l’excitation de plasmons de surface sur des particules d’or submicroniques ellipsoïdales”.
- Doctorat (Mention physique arrêté du 5 juillet 1984), soutenu le 18 mai 1989. Mention très honorable. Titre du mémoire : “Étude théorique et expérimentale de l’effet Raman augmenté sur des substrats constitués de particules métalliques de taille submicronique”.

Expériences professionnelles

De janvier 1990 à novembre 1993 : Ingénieur recherche et développement chez SPIRAL R&D. Responsable du développement de prototypes commerciaux de microscopes à effet tunnel électronique et photonique issus de la recherche fondamentale. Encadrement d’un ingénieur électronicien et d’un technicien, rédaction du cahier des charges logiciel pour l’ingénieur informaticien. Premier prototype de microscope tunnel optique exposé en août 1991 à STM 10 Interlaken Suisse.

Depuis le 1er mars 1994, enseignant chercheur contractuel à l’Université de technologie de Troyes. Création avec Pascal Royer du Laboratoire de Nanotechnologie et d’Instrumentation Optique, définition des thèmes de recherches du laboratoire ; acquisition des

premiers matériels puis recrutement des premiers personnels ingénieurs et enseignants-chercheurs. Le LNIO est lancé en septembre 1994 et il définit son principal objectif comme étant la création d'un groupe de recherche associé au thème "nanotechnologie" et orienté autour d'un axe de recherche portant sur la microscopie et la spectroscopie en champ proche optique pour l'analyse et la caractérisation à l'échelle sub-longueur d'onde des propriétés physico-chimiques des surfaces. Le noyau dur champ proche optique fut donc essentiellement constitué fin 96 autour de P. Royer en tant que responsable du laboratoire et moi même en tant qu'enseignant-chercheur spécialisé dans les microscopies à sonde locale, Pierre-Michel Adam comme jeune MCF à partir de janvier 1995, secondés par R. Deturche, assistant ingénieur en électronique. Mes activités de recherche sont dès lors liées à l'évolution du laboratoire, mes activités d'enseignement sont celles d'un service normal, je suis très impliqué dans la vie de l'établissement depuis sa création à travers les différentes instances, toutes ses activités sont résumées ci-dessous.

2 Activités d'enseignement

Premier cycle :

- **Responsable de l'UV PS21** (Mécanique physique) de tronc commun, en automne, création de l'UV à l'UTT, implication dans les cours et travaux dirigés (34 h cours + 34h TD), créations des TP, depuis septembre 1995 ;
- Depuis automne 1999 travaux dirigés de PS23 (34 h TD) (Ondes et électromagnétisme).

Deuxième cycle :

- **Responsable des stages de la branche MTE** (Matériaux technologie et économie) depuis septembre 2005 ;
- **Responsable de l'UV MA20** (Analyses et caractérisations microscopiques des matériaux) de branche MTE, création de l'UV au printemps 2003, cours et travaux dirigés (10 h de cours et 24 h de TD) ;
- Depuis le printemps 1998 création d'un TP de traitement de surface évaporation sous vide en salle blanche pour l'UV TN18 (Techniques de fabrication avancées), dans la même UV cours sur les procédés de contrôles nanométriques (2 h de cours, 18 h de TP) ;
- Depuis l'automne 2004 cours de nanofabrication et nanomanipulation approche "bottom-up" pour l'UV NM01 (nanomatériaux et nanotechnologies) (2 h de cours, 2 h de TD).

Troisième cycle :

- **Cours de troisième cycle DON2** Instrumentation Systèmes d'asservissement en Microscopie à force atomique. Cours de master MO12 "Instrumentation en Microscopie Optique de Champ Proche et Méthodes d'asservissement et régulation" (2 h

de cours et 2 h de TD).

Internationale :

- Missions en Chine en novembre 2005 et novembre 2006 deuxième séjour, enseignement dispensé en langue anglaise aux étudiants de première année de l'UTSEUS (Université de Technologie Sinoeuropéenne de l'Université de Shanghai), Mécanique Newtonienne, lancement des premiers cours de l'UTSEUS (30 h de cours à chaque déplacement).

3 Activités scientifiques

Thèmes de recherche :

- 1) Spectroscopie de fluorescence, imagerie de fluorescence avec un microscope en champ proche optique à sonde sans ouverture appliquées à l'étude d'échantillons biologiques ;
- 2) Modélisation et interprétation des images réalisées en microscopie en champ proche optique à sonde sans ouverture ;
- 3) Développement d'un système de spectroscopie Raman exalté de surface autour d'un microscope optique de champ proche optique. Mise au point d'adsorbats métalliques permettant de fortes exaltations de champ électromagnétique permettant une détection champ proche de l'effet Raman ;
- 4) Développement de Micros et nanocapteurs, exploitant les résonances optiques de plasmons de surface localisés pour détecter des espèces chimiques ou biologiques adsorbées sur des structures métalliques de formes contrôlées ;
- 5) Étude en champ proche optique des phénomènes d'exaltation de fluorescence de nanocristaux fluorescents au voisinage de nanoparticules métalliques fonctionnalisées par des molécules biologiques.

J'ai présenté ici les différents thèmes de recherche que j'ai abordés au LNIO, ils sont numérotés de manière chronologique. Le thème 1) revient à l'ordre du jour avec la thèse que j'encadre aujourd'hui, je ne traite plus à l'heure actuelle le thème 2) qui est repris par un groupe de théoriciens du LNIO, le thème 3) que j'avais initié avec le DEA de Francis Catan et poursuivi par la thèse de Johan Grand, a été repris par un autre membre du groupe Marc Lamy de la Chapelle. Quant à moi j'ai développé le thème 4) lors de la thèse de Grégory Barbillon, ce thème est toujours à l'ordre du jour et enrichi du thème 5) qui fait l'objet de la thèse de Merlin Nsenkoue que j'encadre actuellement.

Points forts des activités de recherche :

- Connaissances approfondies des systèmes de microscopie en champ proche, aussi bien dans leur conception mécanique, électronique et informatique ;
- Expérience importante, théorique et expérimentale en spectroscopie Raman, en particulier dans les phénomènes d'exaltation du champ électromagnétique pour le SERS

- (Surface Enhanced Raman Scattering). Fabrication et contrôle de nanoparticules en métaux nobles, effets de substrat ;
- Calculs et modélisation du système d’acquisition de microscopie en champ proche optique à sonde sans ouverture ;
 - Expérience importante théorique et expérimentale des plasmons de surface, en particulier localisés sur des nanoparticules métalliques de formes et de tailles contrôlées.

Référent des revues suivantes :

Journal of Microscopy ;
 Langmuir ;
 Vibrational Spectroscopy ;
 European Physical Journal of Applied Physics ;
 Biosensors and Bioelectronics ;
 Journal of Nanophotonics.

4 Responsabilités et activités collectives :

- **Directeur du pôle de compétences Physique, Mécanique, Matériaux et Nanotechnologies de l’UTT ;**
- **Membre du comité de direction élargi et restreint de l’UTT ;**
- **Administrateur élu au conseil d’administration de l’UTT** depuis le 21/09/2004 ;
- **Expert auprès de l’ANR pour examiner les projets soumis aux instances** depuis juin 2005 ;
- **Responsable des stages du programme de formation Matériaux, Technologie et Économie de l’UTT** depuis septembre 2005 ;
- **Responsable du projet stratégique de l’UTT “micro et nano-capteurs plasmons”** de juin 2002 à juin 2005 ;
- Président de la commission consultative des personnels enseignants-chercheurs contractuels de l’UTT ; (Commission de spécialistes des contractuels) de 2000 à 2001, ensuite membre réélu ;
- Ancien membre de l’ANRT (Association Nationale pour la Recherche Technologique) ;
- Rédacteur de cahiers des charges de marchés publics ;
- **Membre élu du CEVU** de janvier 1995 à octobre 1998, dans la phase de montée en puissance de l’établissement en termes de créations d’unités de valeur.

5 Encadrements industriels et scientifiques

Secteur industriel

Lors de mes activités d’ingénieur de recherche sur les projets microscope à effet tunnel électronique et microscope à effet tunnel optique j’encadrais directement un ingénieur et un technicien électronique.

Secteur académique

Diplômes Universitaires : DEA et DESS (avec quotité) :

Lors de mes activités d'enseignant-chercheur j'ai été amené à encadrer un certain nombre d'étudiants de différents niveaux universitaires, je communique ci-dessous ces encadrements ainsi que le pourcentage de temps consacré personnellement à cette tâche.

1. Paul Da Costa, D.U.T.E.N, IUT de Troyes stage de mars à juin 1995, 100% ;
2. Reda Laddada, DEA optoélectronique et micro-ondes, Institut National Polytechnique de Grenoble. Mars-Juillet 1995, 30% ;
3. Geoffrey Viardot, DEA Contrôle des systèmes, U. de technologie de Compiègne., mars-septembre 1998, 50% ;
4. Brahim. Bouqriti, DESS, U. Joseph Fourier -Grenoble I, septembre 1998, 20% ;
5. Igor Kazhakov Master's internship project, Electrochemical university St. Petersburg stage à l'UTT du 1er avril au 25 septembre 2000, 50% ;
6. Francis Catan, DEA MPAI, URCA et UTT de mars à juillet 2001, 80% ;
7. Johan Grand, DEA MPAI, URCA et UTT de mars à juillet 2001, 20% ;
8. Fabien Thomas, DEA MPAI et TN10 UTT (stage de fin d'étude d'ingénieur) de mars à septembre 2003, 80%.

Doctorats et DRT (avec quotité) :

1. Reda Laddada, Thèse soutenue le 29 avril 1999, U. de technologie de Compiègne, 30% ;
2. Brahim Bouqriti DRT, soutenue le 16 novembre 2000, UTT, 80% ;
3. Sakina Benrezzak, Thèse soutenue le 19 décembre 2000, UTT, 20% ;
4. Johan Grand, Thèse soutenue le 16 décembre 2004, UTT, 50% **CODIRECTION** ;
5. Séverine Diziain, Thèse soutenue le 21 juillet 2004, UTT, 40% ;
6. Grégory Barbillon, Thèse soutenue le 22 février 2007, UTT, 100% **DIRECTION** ;
7. Merlin Nsenkoue, Thèse en cours, soutenance prévue en 2010, UTT, 50% **CODIRECTION**.

Les termes **Direction** ou **Codirection**, impliquent que ces thèses ont fait l'objet d'une demande d'habilitation locale devant le conseil scientifique de l'UTT.

Participation aux jurys de thèse

Séverine Diziain "Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique : configuration en réflexion avec sonde sans ouverture." soutenue le 21 juillet 2004 à l'UT de Troyes.

Johan Grand "Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée." soutenue le 16 décembre 2004 à l'UT de Troyes.

Grégory Barbillon “Étude théorique et expérimentale de nanocapteurs d’espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques.” soutenue le 22 février 2007 à l’UT de Troyes.

Meigu OU “Nanostructured gold surfaces as biosensors : surface-enhanced chemiluminescence and double detection by surface plasmon resonance and luminescence.” soutenue le 26 septembre 2008 à l’INSA de Lyon.

6 Liste des collaborations et contacts scientifiques

Photon Scanning Tunneling Microscopy

- R. C. Reddick et T. L. Ferrell *Fermac Inc et Oak Ridge National Laboratory*
- F. de Fornel *Équipe d’optique du champ proche Institut Carnot (ICB), Université de Bourgogne*

Modélisation champ-proche

- J.-J. Greffet et R. Carminati *Laboratoire d’énergétique moléculaire de l’École Centrale PARIS*

Spectroscopie de fluorescence

- B. Jacquier et P. Moretti *Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux luminescents (LPCML), Université Claude Bernard Lyon*

Raman exalté de surface

- T. López-Ríos *Institut Néel Département Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) : équipe Matériaux, Optique Non Linéaire et Plasmonique (MONLP) CNRS Grenoble*
- N. Féridj *Laboratoire Interfaces Traitements Organisations et DYnamique des Systèmes (ITODYS) - Paris 7*

Biopuces, nanocapteurs

- P. Chaton, P. Barritault *CEA-LETI Grenoble*
- S. Ricard Blum *Institut de Biologie et de Chimie des Protéines Université Claude Bernard Lyon*

Biocapteurs, résonance plasmon et luminescence

- Pascal PERRIAT *Matériaux, Ingénierie et Sciences MATEIS (GEMPPM) INSA de Lyon*

7 Transferts de technologie

1. La société CQE (Composants Quartz et Électronique) fait partie du groupe Tekelec et fabrique des oscillateurs à quartz à hautes stabilités pour les applications GSM. Afin d'étendre son domaine de compétence au standard américain, il était nécessaire qu'elle proposa un produit de plus faible vieillissement. L'étude que nous avons menée, consistait à identifier les paramètres intervenant dans le vieillissement des oscillateurs, à étudier leur influence sur le vieillissement et à proposer un nouveau procédé de fabrication à CQE. L'étude concernait essentiellement des problèmes de couches minces métalliques, de rugosité de surface, de défauts de surface. L'expérience de certains membres du laboratoire dans le domaine des couches minces, ainsi que l'ensemble des moyens de microscopie à sondes locales ont été mis à profit dans le cadre de cette étude. Ce projet industriel a donné lieu à un DRT que j'ai encadré à 80%, l'HDR responsable étant Pascal Royer : BOUQRITI, B. "Optimisation du procédé de fabrication des résonateurs à quartz pour l'amélioration du vieillissement". Rapport de DRT, 2000. L'étude s'est achevée en octobre 2001.
2. Expertises en microscopie à force atomique associées à des laboratoires universitaires et industriels :
 - CNET CNRS L2M Bagnex ;
 - LEMO ENSERG-ENSPG ;
 - INRA REIMS ;
 - CORNING : pour cette société, j'ai formé durant 4 jours, dans le cadre de la formation continue, un technicien sur AFM, qui depuis vient régulièrement faire des mesures ;
 - MÉRIEUX.
3. Projet de recherche avec l'Institut Textile de France unité de Troyes, mesures de spectroscopie Raman dans le cadre du projet intitulé "Projet Analyses rapides", comparaison avec les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge, ce projet a donné lieu à la rédaction d'un mémo "Projet Analyses Rapides : La Spectroscopie Raman" pour le rapport final soumis à la région Champagne-Ardenne en juin 2001 ;
4. Projet exploratoire avec la société Brodart, pour la réalisation de trous à grande cadence par faisceau laser, dans des feuilles polymères, pour l'aération d'emballages destinés à des produits frais (2002) ;
5. Dans le cadre d'une demande de prestations par la société CHRISTAL j'ai réalisé un rapport d'une cinquantaine de pages sur l'état de l'art des filtres polarisants, rapport remis en avril 2005.

8 Participation aux projets de recherche

1. **Microscopie et spectroscopie en champ proche optique**, projet initial du LNIO, soutenu par des fonds européens feder et l'équipement initial, le projet stratégique associé était imagerie de fluorescence avec un microscope optique en champ proche optique à sonde sans ouverture appliquée à l'étude d'échantillons biologiques : Responsable Pierre-Michel Adam. Dans ces projets, j'ai eu une implication forte dans l'expérimentation et en particulier dans les systèmes d'acquisitions de mesures, spectromètres, automatismes et calculs de résonances plasmon sur les particules métalliques, domaines que je connaissais parfaitement liés à mon expérience industrielle pour les premiers points ; et à ma thèse de doctorat pour les calculs du dernier point. Il faut bien noter qu'à l'époque de ces projets, l'équipe commençait à exister avec P.-M Adam et moi-même et que le laboratoire comptait 5 personnels permanents, dont deux enseignants-chercheurs contractuels et 2 personnels MCF sur d'autres projets. Les résultats de ces actions de recherche se retrouvent dans les thèses de R. Laddada et de S. Benrezzak ; à ses débuts, ainsi que dans les publications de 1998 [6-9] et 1999 [10]. L'étude des plasmons de surface en champ proche faisait initialement l'objet de la thèse de Sakina Benrezzak les travaux ont été publiés en 2000 et 2001 [12,15]. Cette étude n'a dès lors pas cessé et a continué par l'application des résonances de plasmon de surface localisés à la spectroscopie Raman exalté de surface, aux nanocapteurs et aux phénomènes d'exaltation de fluorescence, projets de recherche que l'on retrouve évoqués ci-dessous.
2. **Modélisation et interprétation des images réalisées en microscopie en champ proche optique à sonde sans ouverture** : responsables Pierre-Michel Adam et Jean-Louis Bijeon. Ma contribution se retrouve principalement dans les techniques de calculs et d'analyse numérique, dans la modélisation du mouvement de la sonde et de la détection synchrone. Ce projet a démarré avec le DEA de Geoffrey Viardot que je coencadrais avec un collègue du LM2S (André Smolarz) un autre Laboratoire de l'UTT, André apportait ses compétences dans le traitement d'images du microscope, alors que je me concentrais avec Pierre Michel sur les aspects traitements du signal optique champ proche. Nos travaux sur l'interprétation du signal obtenu par microscopie optique de champ proche à sonde sans ouverture ont donné lieu à publications [11,13] et à communications en conférences internationales en 2000 et 2001. Cette action s'est poursuivie jusqu'en 2002.
3. A partir de l'année 2001 nous avons appliqué notre projet initial à la **spectroscopie de fluorescence et à l'étude des plasmons de surface**. Je me suis investi dans la partie expérimentale de la thèse de Séverine Diziain pour les études de fluorescence en champ proche, en particulier sur les systèmes d'acquisition de mesures, systèmes photoniques, source laser femto seconde et spectromètre associé, ses travaux ont débouché sur les publications [16,25,26,27]. Dans le même temps je collaborais avec Dominique Barchiesi (PU) responsable du **projet modélisation réaliste des dispositifs à sonde sans ouverture** et de l'axe modélisation du LNIO, sur la mise en place de procédures de calcul nouvelles. Ensuite pour tous les aspects théoriques liés aux expériences, j'ai interagi principalement avec Dominique Barchiesi [20,22,23]

et Alexandre Vial (ECC) [21,22,31]. Début 2001, j'initiais avec le stage de DEA de Francis Catan, un nouveau projet de recherche la **spectroscopie Raman exaltée de surface en champ proche optique**.

4. A compter de septembre 2001 la petite équipe constituée de Pierre-Michel et moi-même s'est enrichie d'un nouveau venu, Marc Lamy de la Chapelle (MCF), spécialiste de la spectroscopie Raman. Il a repris à son compte en 2002 le projet que j'avais initié en 2001 à savoir spectroscopie Raman exaltée de surface en champ proche optique. Tandis que je démarrais un nouveau projet intitulé **Micro et nano capteurs plasmons**, ce projet a été d'emblée labellisé par le conseil scientifique de l'UTT comme projet stratégique et son financement a été obtenu pour trois années de juin 2002 à juin 2005. Dès lors je me suis consacré à ce projet de recherche, à la codirection de la thèse de Johan Grand [17,21], ainsi qu'à l'écriture d'un brevet français (2003) étendu en 2005 à l'international avec le concours du CEA-LETI [32,33] "Microsensors and nanosensors for chemical and biological species with surface plasmons", ce qui libéra la possibilité de publier sur le sujet. Lors de la thèse de Johan Grand (achevée en décembre 2004), nous avons pu démontrer l'utilité de la technique de lithographie par faisceau d'électrons pour contrôler la forme et la taille de nanoparticules métalliques afin de caler la résonance plasmon sur une longueur d'onde déterminée [21,24]. Pour réaliser ce projet j'ai tout d'abord recruté un stagiaire DEA en la personne de Fabien Thomas, dont le but du stage était la réalisation d'une source ponctuelle de lumière blanche : pour des études de spectroscopie sur des échantillons à base de capteurs plasmon (2003). A l'issue du DEA, j'ai assuré le recrutement d'un postdoc, Benjamin Thomas (juillet 2003) qui a développé et amélioré l'aspect source ponctuelle de lumière blanche. Cette source de lumière blanche était obtenue à partir d'un laser impulsif couplé à une fibre à cristal photonique de l'IRCOM. Par extension Benjamin Thomas intéressé par un poste d'ingénieur de recherche, a assuré la maintenance et la mise en place de toutes les sources laser du laboratoire et ce jusqu'à juin 2005. Enfin en février 2004 j'ai eu le financement d'une bourse de doctorat sur le projet. Celui-ci a évolué sous l'impulsion du Doctorant Grégory Barbillon qui a soutenu sa thèse en février 2007 et de Jérôme Plain (MCF) qui a rejoint le laboratoire en septembre 2005 apportant entre autres ses grandes compétences en physicochimie et en fonctionnalisation des surfaces. Les résultats scientifiques de ces travaux ont donné lieu à publications et communications [28-30,33,35] et à une collaboration avec l'équipe de Pascal Perriat de l'INSA de Lyon avec lequel nous avons des publications communes [31,32,34]. Cette équipe s'intéresse aux propriétés de luminescence de certains oxydes de terres rares, et recherche les moyens d'exalter et de détecter cette fluorescence à l'aide des phénomènes de résonances plasmon. Les contacts avec Grégory ont continué après sa thèse lors de son post-doc à Lyon au LPCML et aujourd'hui avec son post-doc à l'Institut d'Électronique Fondamentale d'ORSAY (Paris XI).
5. Depuis novembre 2007 je codirige avec Pierre-Michel Adam (malheureusement indisponible actuellement), la thèse de Merlin Nsenkoué qui fait suite à celle de Pierre Viste "Exaltation de la luminescence de boîtes quantiques au voisinage de nanoparticules métalliques" notre problématique est voisine de celle des collègues de Lyon

tout en étant complémentaire dans le fait que les sources de fluorescence dans notre cas sont des boîtes quantiques que l'on cherche à coupler à des phénomènes de résonance plasmon afin d'exalter leur fluorescence. La thèse de Pierre Viste a ouvert des pistes dans la compréhension des phénomènes mais un certain nombre de voies sont encore à explorer.

6. Je suis également coresponsable avec Timothée Toury (MCF) d'un projet **ANR InterCarnot** appelé **DISCOMAR** "Détection In Situ de Composés Organiques en milieu MARin" avec l'IFREMER, ce projet a été initié à l'origine par Marc Lamy de La Chapelle avant sa nomination à PARIS XIII comme professeur en Automne 2007. Le projet consiste à réaliser des substrats de nanoparticules métalliques pouvant permettre une détection en Raman exalté de surface d'espèces chimiques à grande profondeur.
7. Je participe au projet ANR NP/CL (Nanoparticules et cristaux liquides) coordinateur Emmanuelle Lacaze de l'Institut des Nano-sciences de Paris dans lequel j'interviens comme spécialiste de la compréhension des effets plasmon et spectroscopie d'extinction en réflexion. Le coordinateur du projet au LNIO est Alexandre Vial qui est spécialiste des calculs FDTD.
8. En dernier point je suis coordinateur au LNIO d'un projet de recherche ANR-PNANO dont le porteur est Mickael Brun du CEA-LETI. Ce projet s'intitule HR-Sensor "Capteur optique en champ proche haute résolution à base de nanofil individuel". Le LNIO intervient ici pour son expertise en optique de champ proche et spectroscopie associée tel qu'il apparaît pour le CEA-LETI à travers le label de Laboratoire de Recherche Correspondant du CEA. Le projet doit être déposé à l'ANR-PNANO 2009 pour expertise, il a d'ores et déjà été labellisé par le pôle de compétitivité Minalogic.

9 Formation continue

Spectroscopie Raman en Chimie et physique des Matériaux École thématique du CNRS,

AUTRANS ISÈRE

27 septembre au 3 octobre 1998

Stage de formation sur le laser impulsif femto MIRA 900

Société COHERENT,

SANTA-CLARA CALIFORNIE USA

28 février au 3 mars 2000

École femto 2000

SAINT ÉTIENNE LOIRE

2-6 octobre 2000

Séminaire Mastership

PARIS

14-16 juin 2006

Stage management

10 Liste des publications et brevets

Publications pre LNIO

- 1) **J.-L. BIJEON**, P. ROYER, J.-P. GOUDONNET, R. J. WARMACK AND T.L. FERRELL “Effects of a silicon substrate on surface plasmon spectra in silver island films.” Thin Solid Films Letters, 155 (1987) L1-L3
- 2) J.-P. GOUDONNET, **J.-L. BIJEON** AND M. PAUTY “ A method for determining shape and volume of ellipsoidal silver particles from absorbance measurements” Thin Solid Films, 177(1989)49-57.
- 3) P. ROYER, **J.-L. BIJEON**, J.-P. GOUDONNET, T. INAGAKI and T. ARAKAWA. “Optical absorbance of silver oblate particles, substrate and shape effects” Surface Science 217(1989) 384-402.
- 4) J.-P GOUDONNET and **J.-L BIJEON**, R.J. WARMACK. “Optical properties of submicrometer-size silver spheroids formed on a graphite substrate” Journal of Applied Physics 67 (1990) 3093-3096.
- 5) J.-P GOUDONNET, **J.-L. BIJEON**, R.J. WARMACK and T.L. FERRELL “Substrate effect on the surface-enhanced Raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles” Physical Review B 43 (1991) 4605-4612.

Publications

- 6) P.M. ADAM, P. ROYER, R. LADDADA and **J.-L. BIJEON** “Polarization contrast with an apertureless near-field optical microscope.” Ultramicroscopy, 1998, vol.71, n°1-4, p. 327-331.
- 7) P.M. ADAM, P. ROYER, R. LADDADA, and **J.-L. BIJEON**. “Apertureless near-field optical microscopy : influence of the illumination conditions on the image contrast.” Applied Optics, 1998, 37, p. 1814.
- 8) R. LADDADA, P.M. ADAM, P. ROYER and **J.-L. BIJEON**. “Apertureless near-field optical microscope in reflection and transmission modes.” Optical Engineering, 1998, 37, p. 2142.
- 9) O. BERGOSSI, R. BACHELOT, H. WIOLAND, G. WURTZ, R. LADDADA, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON** and P. ROYER “Near field Optical Microscopy and Spectroscopy with STM and AFM probes.” Acta Physica Polonica A, 1998, vol. 93 n°2, p. 393-398.
- 10) R. LADDADA, S. BENREZZAK, P.M. ADAM, G.VIARDOT, **J.-L. BIJEON**, and P.ROYER “Detection of an evanescent field scattered by silicon tips in an apertureless Scanning Near-Field Optical Microscope.” European Physical Journal, 1999 , vol : 6 , n° : 2 , p. 171-178.
- 11) P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON** , G. VIARDOT. and P. ROYER “ Analysis of the influence of the tip vibration in the formation of images in apertureless scanning near-field

optical microscopy.” Optics Communications, 2000, (178),p 1-26.

12) P.M. ADAM ,S. BENREZZAK, **J.L BIJEON** and P. ROYER “Localized surface plasmons on nanometric gold particles observed with an apertureless Scanning Near-Field Optical Microscope” Journal of Applied Physics,2000, Vol.88,6919-6921.

13) J. N. WALFORD, J. A. PORTO, R. CARMINATI, J.J. GREFFET, P.M. ADAM, S. HUDLET, **J.-L. BIJEON** ,A. STASHKEVICH, and P. ROYER “Influence of tip modulation on image formation in scanning near-field optical microscopy” Journal of Applied Physics, 2001, Vol.89,5159-5169.

14) P.M. ADAM ,S. BENREZZAK, **J.L BIJEON**, P. ROYER, S. GUY, B. JACQUIER, P. MORETTI, R.M. MONTEREALI, M. PICCININI, F. MENCHINI, F. SOMMA, C. SEASSAL, H. RIGNEAULT. “Fluorescence imaging of submicrometric lattices of colour centres in LiF by an apertureless scanning near-field optical microscope” Optics Express, 2001, Vol. 9, 353-359.

15) S. BENREZZAK, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, P. ROYER “Observation of nanometric metallic particles with an apertureless scanning near-field optical microscope” Surf. Sci. ,2001, 491, 195-207.

16) S. DIZIAIN , P.-M. ADAM , **J.-L. BIJEON** , M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. ROYER. “Development of an apertureless near-field optical microscope for fluorescence imaging and spectroscopy” Synthetic Metals , 2003, (139), 557-560.

17) J. GRAND, S. KOSTCHEEV, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P.-M. ADAM,A. RUMYANTSEVA, G. LERONDEL, P. ROYER. “ Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman Spectroscopy ” Synthetic Metals , 2003, (139), 621-624.

18) P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON** and P. ROYER “Microscopy and spectroscopy with an apertureless Near-Field Optical Microscope” Research Signpost Recent Res. Devel. Optics, 2003, (3), 525-542.

19) S. HUDLET, S. AUBERT, A. BRUYANT, R. BACHELOT, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, G. LÉRONDEL, P. ROYER AND A. STASHKEVICH “ Apertureless near field optical microscopy : a contribution to the understanding of the signal detected in the presence of a background field ” Optics Communications, 2004, (230), 245-251.

20) **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, D. BARCHIESI, and P. ROYER “ Definition of a simple resolution criterium in an Apertureless Scanning Near Field Optical Microscope (A-SNOM) : contribution of the tip vibration and lock-in detection ” Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2004, (26), 45-52.

21) J. GRAND, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, A. VIAL, AND P. ROYER, “Role of localized Surface plasmons in Surface Enhanced Raman Scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays”, Phys. Rev. B, 2005, (72/3), 033407.

22) L. BILLOT, M. LAMY DE LA CHAPELLE , A.-S. GRIMAUULT, A. VIAL, D. BARCHIESI, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, P. ROYER, “Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement”, Chemical Physics Letters , 2006, (422), 303-307.

23) BILLOT, L. , LAMY DE-LA-CHAPELLE, M., BARCHIESI, D., CHANG, S.H., GRAY, S.K., ROGERS, J.A., BOUHELIER, A., ADAM, P.-M., **BIJEON, J.-L.**, WIEDERRECHT, G.P., BACHELOT, R., ROYER, P. “ Error signal artifact in apertureless

scanning near-field optical microscopy” Applied Physics Letters, 2006, 89(2), 23105-1-3.

24) GRAND, J., ADAM, P.-M., GRIMAULT, A.-S., VIAL, A., LAMY DE LA CHAPELLE, M., **BIJEON, J.-L.**, KOSTCHEEV, S., and ROYER, P. “Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles : Experiments and Theory.” Plasmonics, 2006, (1), 135-140.

25) DIZIAIN, S., **BIJEON, J.-L.**, ADAM, P.-M., LAMY DE LA CHAPELLE, M., THOMAS, B., DETURCHE, R., and ROYER, P. “Near-field reflection backscattering apertureless optical microscopy : Application to spectroscopy experiments on opaque samples”, Ultramicroscopy, 2007, (107), 16-24.

26) DIZIAIN, S.; GRAND, J.; ADAM, P.-M.; **BIJEON, J.-L.** and ROYER, P. “Characterization of strong electromagnetic field confinement on gold nanostructures by apertureless scanning near-field optical microscopy”, Optics Letters, 2007, (32), 620-622.

27) DIZIAIN, S., ADAM, P.-M., **BIJEON, J.-L.**, ROYER, P. “Coherent scattering phenomena in apertureless scanning near-field fluorescence microscopy”, Optics Communications, 2007, 276(1), 180-185.

28) BARBILLON, G., **BIJEON, J.-L.**, PLAIN, J., LAMY DE LA CHAPELLE, M., ADAM, P.-M. and ROYER, P. “Biological and chemical gold nanosensors based on localized surface plasmon resonance.” Gold Bulletin, 2007, 40(3), 240-244.

29) BARBILLON, G., **BIJEON, J.-L.**, PLAIN, J., LAMY DE LA CHAPELLE, M., ADAM, P.-M. and ROYER, P. “Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance.” Surface Science, 2007, 601(21) : 5057-5061.

30) BARBILLON, G., **BIJEON J.-L.**, BOUILLARD, J.-S., PLAIN, J., LAMY DE LA CHAPELLE, M., ADAM, P.-M. and ROYER, P. “Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle”, Journal of Microscopy, 2008, 229(2), 270-274.

31) BARBILLON, G., FAURE, A. C., EL KORK, N., MORETTI, P., ROUX, S., TILLEMENT, O., OU, M. G., DESCAMPS, A., PERRIAT, P., VIAL, A., **BIJEON, J.-L.**, MARQUETTE, C. A., et JACQUIER, B. “How nanoparticles encapsulating fluorophores allows a double detection of biomolecules by localized surface plasmon resonance and luminescence”, Nanotechnology, 2008, vol.19, n° 3, p. 035705-0.

32) BARBILLON, G., MEIGUI, O., FAURE, A.-C., MARQUETTE, C., **BIJEON, J.-L.**, TILLEMENT, O., ROUX, S., et PERRIAT, P. Two examples of nanostructured gold surfaces as biosensors. “Surface-enhanced chemiluminescence and double detection by surface plasmon resonance and luminescence”, Gold Bulletin, July 2008, vol.41, n° 2, p. 174-186.

33) BARBILLON, G., **BIJEON, J.-L.**, LERONDEL, G., PLAIN, J., et ROYER, P. “Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips”, Surface Science, 2008, vol. 602, p. L119- L122.

34) FAURE, A.-C., BARBILLON, G., OU, M., LEDOUX, G., TILLEMENT, O., ROUX, S., FABREGUE, D., DESCAMPS, A., **BIJEON, J.-L.**, MARQUETTE, C., BILLOTEY, C., JAMOIS, C., BENYATOU, T., et PERRIAT, P. “Core/shell nanoparticles for multiple biological detection with enhanced sensitivity and kinetics”, accepté pour publication dans Nanotechnology, 2008.

35) BARBILLON, G., **BIJEON, J.-L.**, PLAIN, J., et ROYER, P. “Sensitive detection

of biological species through localized surface-plasmon resonance on gold nanodisks.”, accepté pour publication dans Thin solid films, 2008.

Brevets :

36) P.- M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, P. ROYER - “Micro-capteurs et nano-capteurs d’espèces chimiques et biologiques à plasmons de surface” 2003, Brevet CEA/UTT - B14334.3 JL / 03.50663.

37) P. CHATON, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, P. ROYER “Microsensors and nano-sensors for chemical and biological species with surface plasmons” 11 juillet 2005 Patent number WO2005033335

11 Liste des conférences ou colloques

Conférences pre LNIO

1) **J.-L. BIJEON**, J.-P. GOUDONNET - Conférence “Elaboration de substrats performants pour le SERS. Techniques et théories utilisées.” DIJON-10 Avril 1987- Réunion SFP Bourgogne-Franche Comté

2) J.-P. GOUDONNET, **J.-L. BIJEON** - Conférence invité “Excitation de plasmons de surface des particules submicroniques.” Faculté des sciences de LUMINY- 23 juin 1987

3) J.-P. GOUDONNET, F. de FORNEL, E. LESNIEWSKA, J.-P. DUFOUR, **J.-L. BIJEON**, Y. LACROUTE- Communication “Microscopie à effet tunnel, Images d’échantillon biologiques.” TOULOUSE- 12-14 septembre 1988, Congrès SFP

4) **J.-L. BIJEON**, G. CHABRIER, J.-P. DUFOUR, F. de FORNEL, J.-P. GOUDONNET, Y. LACROUTE, E. LESNIEWSKA, L. SALOMON, P. VERNIER Conférence “Le microscopie à effet tunnel optique. Le microscope à effet tunnel électronique. Comparaison-Images.” NANCY, 2ème Réunion du groupement interrégional Optique du Grand Est 1989

5) J.-P. GOUDONNET, F. de FORNEL, L. SALOMON, **J.-L. BIJEON**, E. LESNIEWSKA Conférence “Microscope à effet tunnel optique.” PARIS, Horizons de l’Optique 1989, SFO, 28 août - 1er septembre 1989

Conférences avec actes

6) P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, R. LADDADA and P. ROYER “Polarization contrast in apertureless Near-field Optical Microscopy.” Fourth International Conference on Near Field Optics, Jerusalem, Israel, 9-13 February 1997.

7) R. LADDADA, P.M. ADAM, P. ROYER and **J.-L. BIJEON** “Simultaneous reflection and transmission imaging of nanostructures by an apertureless near-field optical microscope.” European Symposium on Lasers and Optics in Manufacturing, Munich, Germany, 16-20 June 1997.

8) R. LADDADA, S. BENREZZAK, P.M. ADAM, G. VIARDOT, **J.-L. BIJEON** et P.ROYER “Influence de divers paramètres expérimentaux sur la détection d’une onde

évanescence de Fresnel par microscopie optique en champ proche sans ouverture à sonde sans ouverture.” Colloque annuel du Cercle Français de Microscopie de Champ Proche, Strasbourg-Illkirch, France, 01-03 Juillet 1998.

9) R. LADDADA, S. BENREZZAK, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON** and P. ROYER “Fluorescence imaging by an apertureless near-field Optical Microscope.” 5th International Conference on Near-field Optics and related techniques, NFO-5, Shirahama, Japan, 6-10 December 1998.

10) P.M. ADAM, G. VIARDOT, S. BENREZZAK, R. LADDADA, **J.-L. BIJEON** and P. ROYER “Analysis of the role of the tip vibration in the signal detected in an apertureless Scanning Near-field Optical Microscope.” 5th International Conference on Near-field Optics and related techniques, NFO-5, Shirahama, Japan, 6-10 December 1998.

11) R. RIMET, A. FALL, C. BEHR, M.LABEAU, **J.-L. BIJEON** “Réalisation et caractérisation de réseaux de Bragg fabriqués par lithographie directe et gravure RIE de guides intégrés sur verre” Journées Nationales d’Optique Guidée et Intégrée (6, 7 et 8 Décembre 1999 - LIMOGES)

12) BENREZZAK, S., ADAM, P., **BIJEON, J.-L.** et , ROYER, P. “Observation of nanometric metallic particles with a polyvalent apertureless scanning near-field optical microscope”. 29 November-3 December 1999, International Symposium on Photonetics and Applications, ISPA’99. Singapore (Singapore).

13) BARCHIESI, D., WURTZ, G., WIOLAND, H., BENREZZAK, S., ADAM, P.M., BACHELOT, R., **BIJEON, J.-L.**, BERGOSSI, O., HUDLET, S., ROYER, P., BAIDA, F., et VIAL, A. “Etude théorique et expérimentale de défauts dans une couche métallique” 7-9 mars 2000, 3e forum des microscopies à sonde locale . Marly-le-Roy.

14) BENREZZAK, S., ADAM, P.M., **BIJEON, J.-L.**, ROYER, P., GUY, S., JACQUIER, B., MORETTI, P., PICCINI, M., MENCHINI, F., MONTEREALI, R.M., SEASAL, C., and RIGNEAULT, H. “Fluorescence measurements of F2 color center nanostructures by an apertureless SNOM” August, 27-31, 2000, 6th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques. Twente (The Netherlands).

15) BENREZZAK, S., ADAM, P.M., **BIJEON, J.-L.**, CHAUMET, P., and ROYER, P. “Observation of localized surface plasmons on a isolated gold nanoparticle with apertureless scanning near-field optical microscope” August, 27-31, 2000, 6th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques. Twente (The Netherlands).

16) **BIJEON, J.-L.**, ADAM, P.M., HUDLET, S., and ROYER, P. “Theoretical influence of the tip vibration and lock-in detection in the signal detected by an apertureless SNOM : Both modes constant height and constant distance modes are investigated” August, 27-31, 2000, 6th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques. Twente (the Netherlands).

17) RIMET, R., FALL, A., et BEHR, C. **BIJEON, J.-L.**, and WURTZ, G “Realization of Bragg Gratings by Direct Photolithography on Ion Exchanges Glass Waveguides” September, 10-15, 2000, CLEO/EUROPE-IQEC 2000. Nice (France).

18) BARCHIESI, D., WURTZ, G., BACHELOT, R., **BIJEON, J.-L.**, et ROYER, P. “Experimental near field optical study of a hole in a metallic screen” August, 27-31, 2000, 6th International Conference on Near Field Optics and Related Techniques. Twente (The Netherlands).

19) BENREZZAK, S., ADAM, P.M., **BIJEON, J.-L.**, ROYER, P., et CHAUMET, P.

“Observation of localized surface plasmons on a isolate gold nanoparticle with apertureless scanning near-field optical microscope” Novembre 2000, Journées Micro et Nanotechnologies . Paris (France).

20) S. DIZIAIN, S. EMONIN, J. ISAMBERT, G. LÉRONDEL, **J.-L. BIJEON**, P.M. ADAM AND P. ROYER “Near-field photoluminescence observation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ nanocrystals” October 3-6, 2001, JOINT MEETING OF THE EUROPEAN SOCIETIES OF PHYSICAL CHEMISTRY, Interaction of Laser Radiation with Matter at Nanoscopic Scales : from Single Molecule Spectroscopy to Materials Processing. VENICE (Italy)

21) P.M. ADAM, S. AUBERT, R. BACHELOT, D. BARCHIESI, **J.-L. BIJEON**, A. BRUYANT, S. HUDLET, G. LERONDEL, P. ROYER. “Existence of phase modulation phenomena in the light scattered by a vibrating tip in apertureless SNOM” August 11-15, 2002, NFO7, The 7th International Conference on Near-Field Optics en Related Techniques, University of Rochester NY (USA)

22) J. GRAND, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. M. ADAM, S. KOSTCHEEV, A. RUMYANTSEVA, P. ROYER. “Development and characterization of SERS-active substrates for Near-Field Raman Spectroscopy” August 25-30, 2002, ICORS, XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, Budapest Hungary.

23) J. GRAND, L. BILLOT, S. KOSTCHEEV, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY, A. RUMYANTSEVA, G. LERONDEL, P. ROYER “Wide spectral tuning of the surface plasmon resonance with lithography design arrays of metallic nanoparticles”. February 9-14, 2003, OP 2003 “FIFTH INTERNATIONAL TOPICAL CONFERENCE ON OPTICAL PROBES OF CONJUGATED POLYMERS AND ORGANIC AND INORGANIC NANOSTRUCTURES” Venice, Italy

24) J. GRAND, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P.-M. ADAM, S. KOSTCHEEV, A. RUMYANTSEVA, G. LÉRONDEL, P. ROYER. “Optimisation of SERS active substrates for near-field Raman spectroscopy” February 9-14, 2003, OP 2003 “FIFTH INTERNATIONAL TOPICAL CONFERENCE ON OPTICAL PROBES OF CONJUGATED POLYMERS AND ORGANIC AND INORGANIC NANOSTRUCTURES” Venice, Italy

25) S. DIZIAIN, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. ROYER “Development of an apertureless near-field optical microscope for fluorescence imaging and spectroscopy” February 9-14, 2003, OP 2003 “FIFTH INTERNATIONAL TOPICAL CONFERENCE ON OPTICAL PROBES OF CONJUGATED POLYMERS AND ORGANIC AND INORGANIC NANOSTRUCTURES” Venice, Italy

26) S. DIZIAIN, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. ROYER “Fluorescence spectroscopy of nanoparticles by Apertureless Scanning Near Field Optical Microscopy (ASNOM) - outlook for studies of DNA biochips” 22-24 Avril 2003 NANOBIOTECHNOLOGIES Grenoble, France

27) J. GRAND, S.KOSTCHEEV, L. BILLOT, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, , A.RUMYANTSEVA, G.LÉRONDEL, P.ROYER. “Wide spectral tuning of the surface plasmon resonance with lithographically designed arrays of metallic nanoparticles in view of new bio-chemical nanosensors” 22-24 Avril 2003 NANOBIOTECHNOLOGIES Grenoble, France

28) S. DIZIAIN, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. ROYER “Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique à sonde

sans ouverture” 7-10 juillet 2003. Lyon. Conférence générale de la Société Française de Physique.

29) J. GRAND, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, A. VIAL AND P ROYER “ Electromagnetic contribution in sers process : influence of localized surface plasmon resonance” 8-13 août 2004 International Conference on Raman Spectroscopy, Brisbane Australie

30) S. DIZIAIN, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P. ROYER “Development of an apertureless near-field optical microscope in a backscattering configuration for fluorescence imaging and spectroscopy” 5-9 septembre 2004 NFO8, the 8th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, SEOUL COREE

31) Y. GILBERT, S. KOSTCHEEV, A. FAHRES, A. BEROUAKEN, R. BACHELOT, G. LÉRONDEL, **J.-L. BIJEON**, R. DETURCHE AND P. ROYER “Novel polymer tips for scanning near-field optical microscopy” 5-9 septembre 2004 NFO8, the 8th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, SEOUL COREE

32) J. GRAND, L. BILLOT, A.-S. GRIMAULT, L. BERGUIGA, B. THOMAS, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, A. VIAL, P. ROYER “Observation of localized surface plasmon using an Apertureless SNOM” 5-9 septembre 2004 NFO8, the 8th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, SEOUL COREE

33) L. BILLOT, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P.-M. ADAM, “Effect of multipolar surface plasmon modes on Surface Enhanced Raman Scattering”, Surface Plasmon Photonics 2, 21-26 mai 2005, Graz (Autriche).

34) J. GRAND, S. DIZIAIN, A.-S. GRIMAULT, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P.-M. ADAM, A. VIAL, **J.-L. BIJEON**, P. ROYER, “Electromagnetic contribution in SERS process : influence of localized surface plasmon resonance”, Surface Plasmon Photonics 2, 21-26 mai 2005, Graz (Autriche).

35) LAMY DE LA CHAPELLE, M., GRAND, J., BILLOT, L., LOPES, M. , GRIMAULT, A.-S., VIAL, A., BARCHIESI D., **BIJEON J.-L.**, ADAM, P -M. and ROYER, P. “Role of dipolar and multipolar localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays”. EOS Topical Meeting on Molecular Plasmonic Devices, 27-29 avril 2006, Engelberg (Suisse)

36) LAMY DE LA CHAPELLE, M., GRAND, J., BILLOT, L., LOPES, M. , GRIMAULT, A.-S., VIAL, A., BARCHIESI D., **BIJEON J.-L.**, ADAM, P -M. and ROYER, P. “Role of dipolar and multipolar localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays”. International Conference on Raman Spectroscopy, 20-25 Août 2006, Yokohama (Japon)

37) BARBILLON, G., **BIJEON, J.-L.**, PLAIN, J., LAMY DE LA CHAPELLE, JAFFIOL, R., ADAM, P -M. and ROYER, P. “Biological and chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance”. Gold 2006, new industrial applications for gold, 3-6 Septembre 2006, Limerick (Irlande)

38) VISTE, P., MACIAS, D., LAMY DE LA CHAPELLE, M., PLAIN, J. , ADAM, P.-M., **BIJEON, J.-L.**, BARCHIESI, D., ROYER, P. “Near-field interaction between metal nanostructures and metallic films” 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

39) GRIMAULT, A.-S., VIAL, A., LAMY DE LA CHAPELLE, M., ADAM, P.-M., **BIJEON, J.-L.**, ROYER, P., GRAND J.. “Modeling of the near-field of metallic nanoparticles gratings : Localized Surface Plasmon Resonance and SERS applications” 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

40) M. LAMY DE LA CHAPELLE, M. , BILLOT, L., LOPES, M., GRIMAULT A.-S., VIAL, A., BARCHIESI, D., **BIJEON, J.-L.**, ADAM, P.-M; ROYER P, GRAND, J. “Surface-enhanced Raman scattering of gold nanowires : role of dipolar and multipolar localized surface plasmons” 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

41) VISTE, P., BOUILLARD, PLAIN, J.-S , JAFFIOL, R., LAMY DE LA CHAPELLE, **BIJEON, J.-L.**, ADAM, P.-M., ROYER, P. “From quenching to enhancement of luminescence of quantum dots by near field coupling with metallic nanoparticles” 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

42) BILLOT, L. , LAMY DE-LA-CHAPELLE, M., BARCHIESI, D., CHANG, S.H., GRAY, S.K., ROGERS, J.A., BOUHELIER, A.,ADAM, P.-M., **BIJEON, J.-L.**, WIEDERRECHT, G.P., BACHELOT, R., ROYER, P. “Error signal artifact in apertureless scanning near-field optical microscopy” 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

43) BARBILLON, G., **BIJEON J.-L.**, BOUILLARD, J.-S., PLAIN, J., LAMY DE LA CHAPELLE, M.,ADAM, P.-M. and ROYER, P. “Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle”. 10-15 septembre 2006 NFO9, the 9th International Conference on Near-field Nano Optics and Related Techniques, LAUSANNE SUISSE

44) M. LAMY DE LA CHAPELLE, M. , BILLOT, L., LOPES, M., GRIMAULT A.-S., VIAL, A., BARCHIESI, D., **BIJEON, J.-L.**, ADAM, P.-M; AND ROYER P. “Surface-enhanced Raman scattering of gold nanowires : role of dipolar and multipolar localized surface plasmons” E-MRS 2007 Spring Meeting MAY 28 to JUNE 1, 2007 STRASBOURG (France)

45) P. VISTE, J. PLAIN, R. JAFFIOL, P. M. ADAM, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P. ROYER “Tuning fluorescence intensity using plasmonic nanostructures” E-MRS 2007 Spring Meeting MAY 28 to JUNE 1, 2007 STRASBOURG (France)

46) P. VISTE, J. PLAIN, R. JAFFIOL, P. M. ADAM, M. LAMY DE LA CHAPELLE, **J.-L. BIJEON**, P. ROYER “Quenching and enhancement of quantum dot luminescence by plasmonic nanostructures” OPC 2007 8th International Congress on Optical Particle Characterization July 9-13, 2007 Graz (Austria)

Conférences sans actes

P.M. ADAM, R. LADDADA, **J.-L. BIJEON** et P. ROYER “Contribution à l’interprétation des images en microscopie en champ proche optique sans ouverture.” 8ème Journée de Nanotechnologie 19 Novembre 1997.

S.BENREZZAK, P.M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, P.ROYER “Observation de particules métalliques de tailles nanométriques à l’aide d’un microscope optique en champ proche

sans ouverture” Colloque annuel du Cercle Français de Microscopie de Champ Proche, Troyes, France, 20-21 Septembre 1999.

J.-L. BIJEON, P.-M. ADAM, M. LAMY DE LA CHAPELLE, J. GRAND, F. CATTAN, S. KOCHTCHEEV, A. ROUMIANTSEVA, P. ROYER. “Elaboration et caractérisation de substrats performants pour le SERS en vue d’expériences de spectroscopie en champ proche optique à sonde sans ouverture (A-SNOM)”. 4ème colloque GDR Nanotubes, Nanotubes 2001, Batz sur Mer, France, 1-4 octobre 2001.

A. VIAL, M. LAMY DE LA CHAPELLE, J. GRAND, L. BILLOT, S. KOSTICHEEV, P.-M. ADAM, **J.-L. BIJEON**, D. BARCHIESI, P. ROYER “Near field and far field characterization of resonant nanoparticles arrays for Raman spectroscopy : experiments and simulations” First German-Japanese Symposium on Spatially Resolved Spectroscopy and Fabrication of Nano- Atom Photonics, Berlin, March 17-19, 2003.

LAMY DE LA CHAPELLE, M., GRAND, J., BILLOT, L., GRIMAULT, A.-S., VIAL, A., ADAM, P., **J.-L. BIJEON** and ROYER, P. “Role of dipolar and multipolar localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays”. M. SERS round table 2, 25-27 November 2005, Polsterdorf (All.).

G. BARBILLON, **J.-L. BIJEON**, S. VILAIN, J. PLAIN, M. LAMY DE LA CHAPELLE, R. JAFFIOL, P.-M. ADAM AND P. ROYER. “Chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance” Journée C’Nano Grand Est, 31 mars 2006 Mulhouse.

G. BARBILLON, **J.-L. BIJEON**, M. LAMY DE LA CHAPELLE, P.-M. ADAM AND P. ROYER. “Nanocapteurs d’espèces biochimiques basés sur la résonance de plasmons de surface localisés sur des nanoparticules d’or” GDR OR NANO 28 NOVEMBRE 2006, Institut Henri Poincaré, Paris

Deuxième partie

Activités de recherche

Chapitre 1

Plasmons de surface et exaltations de champ associées

Sommaire

1.1	Introduction	25
1.2	Contexte scientifique et Stage de DEA	26
1.2.1	Plasmons de surface délocalisés	27
1.2.2	Plasmons de surface localisés	30
1.2.3	Stage de DEA	32
1.3	Travaux de thèse	34
1.3.1	Objectifs et actions menées	34
1.3.2	Résumé des travaux	35
1.4	Conclusion	42

1.1 Introduction

J'évoque ici la période 1984-1989 relativement éloignée car, comme on le verra, elle n'a pas été sans influence sur mes recherches actuelles. Je découvre la recherche au cours de mon stage de DEA [1] encadré par Jean-Pierre Goudonnet au Laboratoire de photoélectricité de l'Université de Dijon dirigé par le professeur Pierre Vernier. Ce paragraphe est l'occasion pour moi de rappeler en premier lieu quelques définitions sur les plasmons de surface et en particulier la distinction que l'on fait entre plasmons délocalisés et localisés, définitions qui restent valables aujourd'hui. Comme nous exploitons dans nos activités de recherche actuelles les propriétés des plasmons de surfaces localisés, je n'aurai donc pas à me répéter. Je décris ensuite brièvement mon stage de DEA qui a permis mon initiation aux plasmons de surface et à la spectroscopie photoacoustique. Je termine par quelques mots sur cette dernière.

[1] J.-L. Bijeon, *Spectroscopie photoacoustique application à une cellule solaire. Étude théorique de l'excitation de plasmons de surface sur des particules d'or submicroniques ellipsoïdales*, Master's thesis, Sciences des matériaux, Université de DIJON, 1985.

À l'issue du DEA, ma première place au classement m'a permis de décrocher une bourse du ministère de la recherche. J'engage donc une thèse de Doctorat [2] toujours sous la direction de Jean-Pierre Goudonnet, dans laquelle je m'intéresse à l'effet Raman augmenté (exalté) ou Surface Enhanced Raman Scattering en anglais (SERS). J'étudie une des explications majeures du SERS, purement électromagnétique et qui est directement corrélée aux plasmons de surface. Je traite également dans ce travail des effets liés à la nature des substrats utilisés sur l'exaltation du signal Raman. L'approche scientifique de cette thèse est à la fois théorique et expérimentale. Au cours du résumé des travaux de thèse, je présente de manière synthétique les résultats obtenus, leur intérêt scientifique en m'appuyant sur les différentes publications qui constituent le produit de ce travail de recherche.

1.2 Contexte scientifique et Stage de DEA

L'étude de l'excitation des plasmons de surface [3, 4, 5] dans des matériaux métalliques de géométries diverses retenait l'attention du Laboratoire de Photoélectricité depuis de nombreuses années. Cette étude était le fruit d'une collaboration suivie avec l'ORNL (Oak Ridge National Laboratory) aux USA et plus particulièrement avec le groupe "Submicron Physics" dirigé par T. Ferrell et B. Warmack. Je souhaite ici à partir du contexte scientifique de l'époque, rappeler ce que l'on entend par plasmon de surface. Je m'appuie sur certains ouvrages ou publications de l'instant, mais aussi sur de plus récents qui apportent des précisions intéressantes concernant l'apparition des techniques de mesures en champ proche optique à la fin des années 1980. Mon propos, n'est évidemment pas de décrire complètement ce que sont les plasmons de surface, le lecteur pourra à cette fin se référer aux ouvrages de Raether [4, 5] ou à des articles de revue plus récents de Zayats et al. [6, 7]. Je souhaite simplement rappeler quelques définitions et propriétés importantes des plasmons de surface qui expliquent encore l'engouement dont ils font preuve actuellement dans la communauté scientifique.

Du point de vue de l'opticien, les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques constituant des modes propres du champ électromagnétique à la surface d'un métal ou à une interface métal-diélectrique. Les modes provenant du couplage des plasmons de surface avec la lumière sont appelés *polaritons de plasmons de surface (initiales SPP en anglais) pour Surface Plasmons Polariton*, ce couplage existe sous certaines conditions que nous rappellerons ci-dessous. On peut diviser ces ondes de surface en deux groupes

-
- [2] J.-L. Bijeon, *Étude théorique et expérimentale de l'effet Raman augmenté sur des substrats constitués de particules métalliques de taille submicronique*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1989.
 - [3] R. H. Ritchie, *Plasma losses by fast electrons in thin films*, *Physical Review* **106**(5) (1957) 874.
 - [4] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, vol. 88 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
 - [5] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
 - [6] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, *Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **5** (2003) 16 – 50.
 - [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*, *Physics Reports* **408** (2005), no. 3-4 131 – 314.

suivant leur distance de propagation et ce, même si leur origine physique correspond au même phénomène d'oscillation collective d'électrons libres : les plasmons de surface délocalisés (SPP) et les plasmons de surface localisés (*initiales LSP en anglais*) pour *Localised Surface Plasmons*.

1.2.1 Plasmons de surface délocalisés

Les plasmons de surface délocalisés se rencontrent dans le cas le plus fréquent à l'interface d'une couche mince métallique et d'un diélectrique. On admet que l'on a pu exciter ces plasmons de surface par la lumière, on a alors la configuration suivante Fig 1.1 dans laquelle $\epsilon(\omega) = \epsilon'_1(\omega) + i\epsilon'_2(\omega)$ est la permittivité du métal et ϵ_1 la permittivité du milieu diélectrique.

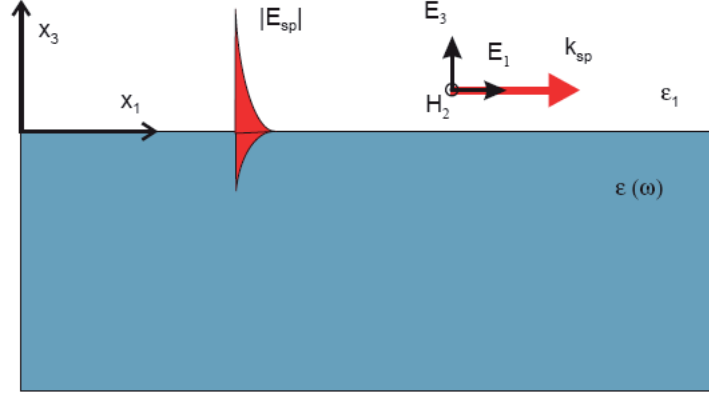


Figure 1.1 : Polaritons de plasmons de surface à l'interface diélectrique-métal d'après [7].

La résolution des équations de Maxwell dans chaque milieu et l'application des conditions limites à l'interface diélectrique-métal, permettent de déduire les expressions du champ électrique à l'interface ($x_3 = 0$) dans la direction x_1 , équation 1.1, du vecteur d'onde k_{sp} du SPP en fonction de la fréquence ω , équation 1.2, ainsi que le facteur k_{x_3} qui détermine la décroissance du champ du SPP en fonction de la distance à l'interface, équation 1.3.

$$E_{sp}(x_1, x_3) = E_0 e^{ik_{sp}x_1 - k_{x_3}|x_3|} \quad (1.1)$$

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon(\omega)}{\epsilon_1 + \epsilon(\omega)} \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

$$k_{x_3} = \left[k_{sp}^2 - \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_1 \\ \epsilon(\omega) \end{array} \right\} \right]^{1/2} \quad (1.3)$$

Les équations de Maxwell permettent donc de mettre en évidence une propagation suivant le vecteur k_{sp} de direction x_1 ainsi qu'une décroissance exponentielle du champ électrique

suivant la direction x_3 à la fois dans le diélectrique et le métal, ce qui est caractéristique d'une onde de surface. Voir la figure 1.1 et la référence [7] pour plus de détails théoriques, en particulier sur les conditions aux limites du champ électrique au passage de l'interface entre les deux milieux qui conduisent à ces conclusions. On notera également que le SPP est une onde transverse magnétique (TM) ou polarisée p. Si l'on exprime la fonction diélectrique du métal dans le cadre du modèle de *Drude* des électrons libres :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.4)$$

Où ω_p est la fréquence de l'excitation longitudinale des électrons de volume, appelée fréquence plasma [5]. On peut tracer la courbe de dispersion du SPP et reporter sur le même graphique figure 1.2 la droite de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique. Comme on peut le constater aisément le SPP ne peut pas se coupler à la lumière incidente provenant du milieu diélectrique, il ne peut donc se propager dans ce milieu et ne peut ainsi être excité par un éclairage conventionnel. On trouvera une étude pertinente de ces courbes de dispersion dans l'article [8] .

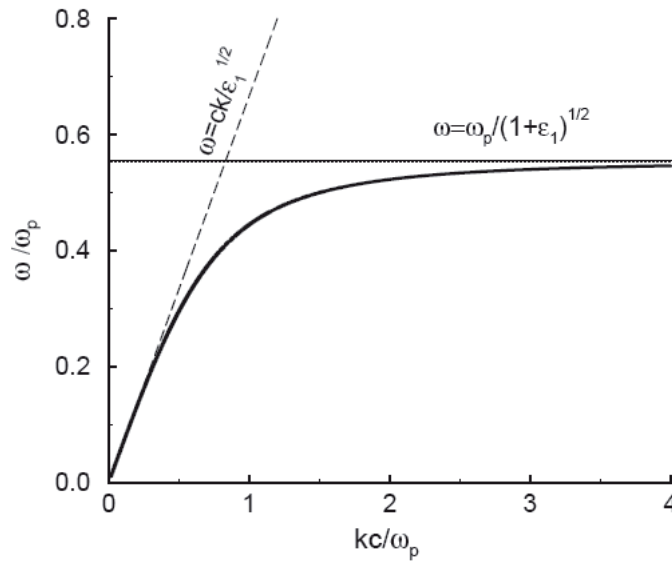


Figure 1.2 : Dispersion du SPP à l'interface diélectrique-métal. Dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique et la fréquence asymptotique SPP correspondante d'après [7]. Les valeurs utilisées pour le tracé sont $\omega_p = 11.9989 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (argent) et $\epsilon_1 = 2.25$.

Les pertes par effet Joule dans le métal, caractérisées par la partie imaginaire $\epsilon'_2(\omega)(>0)$ de sa fonction diélectrique, entraînent que l'énergie transportée par le SPP décroît

- [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*, *Physics Reports* **408** (2005), no. 3-4 131 – 314.
- [5] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [8] F. Abeles and T. Lopez-Rios, *Surface polaritons at metal surfaces and interfaces*, *Surface Polaritons : Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* **6** (1982) 239.

exponentiellement le long de l'interface diélectrique-métal. La longueur de décroissance donnée par $1/e$ et appelée longueur de propagation du plasmon L_{sp} est reliée directement à la partie imaginaire du vecteur d'onde k_{sp} par :

$$L_{sp} = (2 \operatorname{Im} k_{sp})^{-1} \quad (1.5)$$

Le fait de pouvoir définir cette grandeur donne son nom à ce type de plasmons, notons que celle-ci conditionne la résolution latérale des techniques exploitant ce type d'excitation. Pour donner un ordre de grandeur pour l'aluminium dans le visible et par rapport à une interface air-Al cette longueur s'étend de 10 μm pour $\lambda = 300 \text{ nm}$ à 30 μm pour $\lambda = 750 \text{ nm}$.

Nous avons vu figure 1.2 qu'il était impossible d'exciter par un éclairage conventionnel les SPP. La figure 1.3, résume les différentes méthodes et géométries d'éclairage utilisées pour pallier cet inconvénient, le principe étant d'ajouter un terme complémentaire au vecteur d'onde k_{sp} pour que la fonction de dispersion puisse intercepter la droite de lumière. Les méthodes de Kretschmann [9] (a),(b) et Otto [10] (c) utilisent toutes deux un prisme avec des angles d'incidences supérieurs à l'angle critique ($\theta > \theta_c$), cette géométrie particulière est appelée réflexion totale atténuée (ATR). Elle permet de créer une onde évanescente à la surface du prisme à l'interface métal-air. Pour la méthode de Kretschmann le film métallique de faible épaisseur ($< 100 \text{ nm}$) est évaporé à même le prisme. La méthode d'Otto s'emploie pour un film métallique épais et nécessite une grande maîtrise de la distance entre le prisme et le film. Ces deux dernières méthodes ont été tout d'abord les plus usitées. L'avènement des techniques d'optique de champ proche et de guides d'onde intégrés a vu l'apparition des méthodes dites par diffraction (d),(e) et (f). Pour les détails théoriques relatifs à ces méthodes se reporter aux références [5, 6].

Nous retiendrons donc pour les plasmons délocalisés les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent pour être excités par la lumière une géométrie d'illumination particulière ;
- ils sont de nature évanescente, ce qui leur confère une extrême sensibilité à toutes modifications du milieu environnant ;
- ils sont des ondes polarisées p ou des modes transverses magnétiques (TM) ;
- ils possèdent une longueur de propagation finie ;
- leur désexcitation se fait de manière non radiative.

Ces propriétés ont permis l'émergence d'un certain nombre d'applications parmi lesquelles la plus connue : le système biocapteur SPR de chez Biacore [11] qui se développe depuis la fin des années 80. Maintenant la plasmonique branche de l'optique intégrée ou de la nano-optique vise à remplacer les circuits de l'électronique actuelle par des composants

-
- [9] E. Kretschmann, *The atr method with focused light-application to guided waves on a grating*, *Opt. Commun.* **26** (1978), no. 1 41 – 4.
 - [10] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*, *Z. Phys.* **216** (1968) 398.
 - [6] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, *Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **5** (2003) 16 – 50.
 - [11] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundstrom, *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*, *Sens. Actuators B* **4** (1983) 229–304.

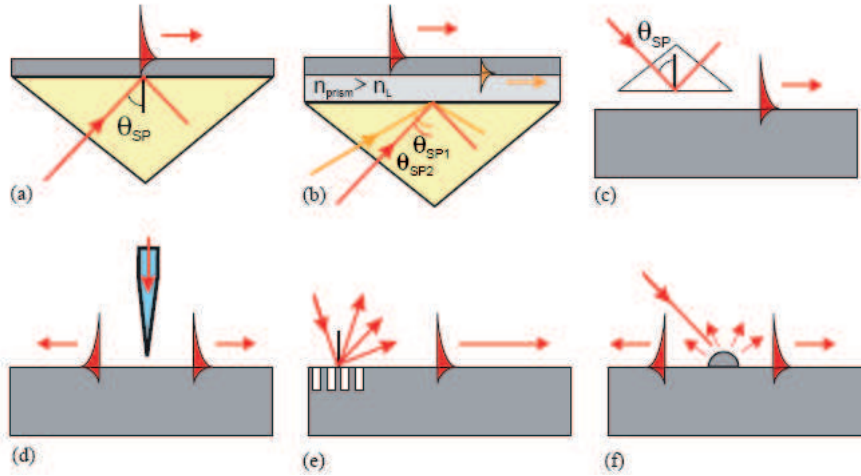


Figure 1.3 : Différentes configurations d'excitations des SPP : (a) Kretschmann, (b) Kretschmann à deux couches, (c) Otto, (d) excitation par une fibre optique effilée, (e) diffraction par un réseau et (f) diffusion par une structure de surface.

utilisant les phénomènes de résonance plasmons de surface [7].

1.2.2 Plasmons de surface localisés

Nous venons de voir que des plasmons de surface peuvent se propager sur des films minces métalliques. Le champ électromagnétique associé à ces plasmons de surface présente une suite continue de modes propres dont certains peuvent être couplés à la lumière moyennant un dispositif ad hoc Fig. 1.3, ce sont les SPP. Des phénomènes localisés d'excitations électromagnétiques de surface peuvent également exister dans d'autres géométries telles des particules métalliques. Si l'on considère maintenant des particules métalliques de tailles nanométriques, des plasmons de surface peuvent aussi exister mais le champ électromagnétique associé présente cette fois une suite discrète de modes. Ces modes, à l'inverse de ceux des SPP, sont radiatifs et présentent donc l'avantage de se coupler directement à la lumière. Si l'on raisonne comme nous l'avons fait pour les plasmons de surface délocalisés, ce couplage direct des LSP avec la lumière peut s'expliquer par le fait que, autour de ces particules, dans la région dite de champ proche, la lumière diffractée présente une infinité de vecteurs d'onde et peut ainsi se coupler aux modes plasmons de surface des particules. Expérimentalement, il est donc possible de mettre en évidence simplement les LSP par spectroscopie d'extinction optique, aucun dispositif spécial de couplage n'étant nécessaire.

Rappelons que l'extinction correspond à l'atténuation subie par un faisceau lumineux à la traversée d'un milieu, quel qu'il soit, et que cette grandeur résulte de l'absorption et de la diffusion des particules composant le milieu. On a donc l'égalité : extinction = absorption + diffusion. L'extinction est directement reliée à la section efficace totale du

[7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*, *Physics Reports* **408** (2005), no. 3-4 131 – 314.

système définie comme étant la somme de la section efficace de diffusion et d'absorption. On peut trouver dans la littérature les méthodes de calculs de ces quantités [12] la relation qui lie la section efficace totale C_t à l'extinction optique A que l'on mesure à l'aide d'un spectromètre est donnée par :

$$A = \log\left(\frac{1}{1 - NC_t}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (1.6)$$

N étant la densité de particules par section droite du faisceau incident.

La position spectrale de la résonance des LSP dépend de plusieurs paramètres dont bien sûr la nature du métal et l'environnement diélectrique des particules, mais aussi leur taille, leur forme et leurs éventuels couplages électromagnétiques. Ces trois derniers paramètres (taille, forme et couplage) influent fortement sur la fréquence propre des plasmons de surface localisés et compliquent notablement leur étude théorique. Si l'on simplifie le problème, les symétries de la particule déterminent le système de coordonnées (sphériques, cylindriques, ellipsoïdales, etc.) dans lequel il faut résoudre les équations de Maxwell. Suivant la taille de la particule il est possible ou non de négliger les variations spatiales du champ électromagnétique qui la traverse ; dans ce dernier cas on parle de l'approximation quasi-statique ou dipolaire non-retardée. Quant à la nature du couplage électromagnétique entre particules, il dépend de la distance qui les sépare.

Nous retiendrons donc pour les plasmons localisés les propriétés suivantes :

- Ils ne nécessitent pas de géométrie d'illumination particulière pour être excités ;
- les résonances se traduisent par un maximum d'énergie diffusée et absorbée, elles sont influencées par l'environnement immédiat ;
- ils offrent un confinement et une exaltation du champ électromagnétique dans toutes les directions de l'espace.

Ces propriétés ont permis d'expliquer les observations faites sur certains vases de l'antiquité contenant des nanoparticules d'or et d'argent ou dans la structure de certains vitraux du moyen âge. Les phénomènes de diffusion et d'absorption résonante conféraient aux objets des couleurs changeantes et originales. De nos jours, ces mêmes propriétés furent exploitées en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), et plus récemment dans la réalisation de capteurs biochimiques ainsi qu'en plasmonique lors de la réalisation de couplages SPP-LSP.

Nous venons de situer le contexte scientifique de l'époque, et de le repositionner au regard des applications plus récentes des plasmons de surface, on constatera aisément dans les chapitres plus actuels de ce mémoire que les méthodes de calculs et les technologies ont grandement évolué, à tel point que certains calculs effectués pendant ma thèse, par exemple, peuvent-être effectués en quelques minutes avec un logiciel comme Matlab ou Scilab. La technologie, quant à elle, a évolué de façon telle que la réalisation de substrats constitués de nanoparticules métalliques de formes et de tailles parfaitement contrôlées n'est plus un rêve, mais une réalité bien concrète qui nous a permis des études systématiques inenvisageables à la fin des années 80.

Dans les deux paragraphes qui suivent, je vais donc faire un retour vers le passé,

[12] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1983.

sur mon DEA et ma thèse car ces travaux expliquent en partie mes préoccupations en recherche actuelle, mais montrent surtout comment s'acquière l'expérience et comment un trajet passé peut orienter les choix futurs.

1.2.3 Stage de DEA

Le sujet de mon stage de DEA m'a permis d'emblée de découvrir deux aspects du travail de chercheur qui depuis sont restés indissociables dans mes activités, l'expérimentation et la modélisation. J'ai toujours pris soin de les associer et plus tard, lorsqu'il m'est arrivé d'encadrer des jeunes doctorants, j'ai toujours veillé à ce qu'ils gardent ces deux aspects bien présents à l'esprit.

Pascal Royer avait dans sa thèse [13] développé une modélisation basée sur une théorie dipolaire non retardée de T. L. Ferrell [14] et de T. Yamaguchi [15] de l'excitation de plasmons de surface sur des particules d'argent de taille submicronique et de forme sphéroïdale aplatie (oblate en anglais). La taille des particules étant très inférieure à la longueur d'onde excitatrice, on était dans l'hypothèse dite quasi-statique, le calcul analytique consistait à résoudre l'équation de Laplace dans le système de coordonnées du sphéroïde aplati, en négligeant les effets de retard, les solutions étaient exprimées en termes d'harmoniques sphériques et de polynômes de Legendre. Le calcul permet d'obtenir les polarisabilités de la particule métallique, et laisse apparaître deux modes de résonance un mode longitudinal (11) ou (xx, yy) correspondant à une fonction diélectrique ϵ_{11} et un mode orthogonal (10) ou (zz) correspondant à une fonction diélectrique ϵ_{10} , toutes deux étant fonction uniquement du paramètre de forme $R = \text{major axis} / \text{minor axis}$.

Finalement la relation donnant la résonance peut être approximée pour les métaux nobles or et argent par :

$$Re(\epsilon(\omega)) = \epsilon_{lm} \quad (1.7)$$

avec $l = 1$ et $m = (1, 0)$, ω fréquence de la vibration lumineuse, $Re(\epsilon(\omega))$ partie réelle de la fonction diélectrique du métal $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

Connaissant les expressions mathématiques des polarisabilités, celles-ci ne dépendant que de facteurs géométriques, le modèle reproduisait théoriquement (équation 1.6) le comportement de courbes d'extinction expérimentales en fonction de la polarisation de la lumière incidente et caractéristique de la résonance de plasmon de surface localisée. Les couches métalliques étaient constituées d'îlots d'argent recuits (Fig.1.4), déposés sur un substrat plan dont la nature pouvait être choisie (SiO_2 , Si ou Ge) et influait sur la position spectrale de la résonance.

-
- [13] P. Royer, *Étude théorique de l'excitation des plasmons de surface sur des particules d'argent ellipsoïdales de taille submicroscopique : effets du substrat, mise en évidence expérimentale par spectroscopie photoacoustique*. PhD thesis, Université de Dijon, 1985.
 - [14] J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa, *Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **29** (1984), no. 4 1606 – 15.
 - [15] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*, *Thin Solid Films* **21** (1974), no. 1 173 – 87.
 - [16] J. Grand, *Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.

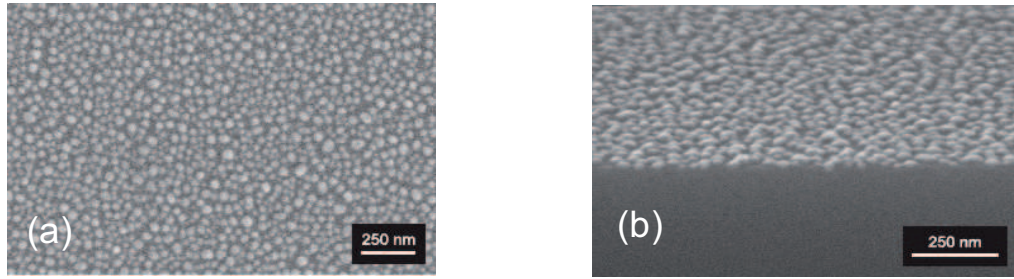


Figure 1.4 : Images au microscope électronique à balayage de 6 nm d'argent recuit à 260 °C, (a) image à incidence normale, (b) image inclinée à 70° , tirées de la Thèse de Johan Grand [16].

Dans une première partie, j'ai repris à mon compte ces calculs, pour cette fois étudier des particules d'or, dans la même configuration géométrique. J'ai apporté ma touche personnelle en réécrivant tous les codes et en introduisant une interpolation polynomiale par bandes spectrales des valeurs expérimentales des indices n et k données dans la publication universellement utilisée de Johnson et Christy [17] , ce qui a permis une meilleure précision et continuité des courbes obtenues. Je me suis familiarisé avec les techniques d'analyse numériques et de programmation scientifique, j'ai ainsi pris goût à la modélisation. Cette partie théorique m'a également permis de me familiariser avec la théorie de Ferrell que j'exploiterai plus tard lors de ma thèse.

J'ai lors de ce DEA et dans une seconde partie, purement expérimentale, concentré mes efforts sur une expérience de photoacoustique appliquée à l'étude d'une cellule solaire (chrome noir sur cuivre) provenant du CICESE d'Ensenada au Mexique, que je ne développerai pas ici.

Je vais juste toucher quelques mots à propos de la photacoustique, cette technique spectroscopique dont on trouve les fondements dans l'ouvrage de Rosencwaig [18] permet de mesurer l'absorption d'une couche de matériau opaque, la technique par transmission optique étant bien évidemment dans ce cas impossible. La photacoustique trouve des applications dans l'étude de la désexcitation non-radiative des plasmons de surface, c'est pourquoi je décris son principe ici. Ce dernier est résumé figure 1.5. Une onde électromagnétique incidente modulée est absorbée par l'échantillon contenu dans une cellule hermétique à laquelle est couplé un microphone, cet ensemble joue le rôle de détecteur de variation de pression acoustique cette dernière étant générée par l'onde thermique consécutive à l'absorption de l'énergie lumineuse par l'échantillon. Sa sensibilité permet également de mesurer par exemple la désexcitation non-radiative de plasmons de surface délocalisés en configuration de Krestchman sur un film mince métallique. J'ai développé sur le banc de mesure photoacoustique la mesure simultanée du minimum de réflexion et du maximum d'absorption correspondant d'une couche mince métallique particulière ou non. Cette technique spectroscopique nécessitant l'utilisation d'une détection synchrone

[17] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, *Physical Review B (Solid State)* **6** (1972), no. 12 4370 – 9.

[18] A. Rosencwaig, *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc, 1980.

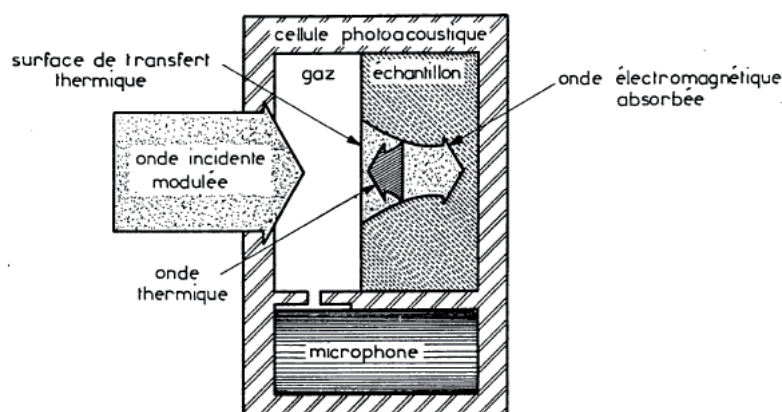


Figure 1.5 : Principe d'une mesure d'absorption par effet photoacoustique

pour la démodulation du signal, m'a permis de me familiariser avec ce type de dispositif qui permet d'éliminer une grande partie du bruit optique, ce qui s'est avéré par la suite très utile pour les expériences en microscopie optique en champ proche au LNIO.

Après le DEA qui m'avait initié à la recherche, j'ai donc poursuivi par une thèse dont je décris les travaux et les conclusions dans le paragraphe suivant.

1.3 Travaux de thèse

1.3.1 Objectifs et actions menées

Le SERS (pour effet Raman exalté de surface) à cette époque a fait l'objet d'un nombre impressionnant de publications que l'on retrouve dans de nombreux articles de revue [19, 20, 21, 22]. Les explications sur ses origines restent contradictoires, mais on peut de façon indiscutable, dire que l'exaltation Raman est due aux effets combinés de deux processus :

- un processus électromagnétique ;
- un processus chimique.

La contribution relative de chacun de ces processus à l'effet total est encore à l'heure actuelle l'objet de nombreuses discussions. Mon travail a consisté en l'étude à l'air, sur des substrats à grand coefficient d'augmentation SERS et à température ambiante, des effets électromagnétiques (EM) liés aux résonances de plasmons de surface. Le but était de

-
- [19] R. P. Van Duyne in *Chemical and biochemical applications of lasers* (C. Moore, ed.), vol. 4, p. 101. Academic Press, New York, 1979.
- [20] A. Otto, I. Pockrand, J. Billman, and C. Pettenkofer in *Surface enhanced Raman scattering* (R. Chang and T. Furtak, eds.), p. 147. Plenum, New York, 1982.
- [21] H. Metiu, *Surface enhanced spectroscopy*, *Prog. Surf. Sci.* **17** (1984) 153.
- [22] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, *Rev. Mod. Phys.* **57**(3) (1985) 783.

rechercher une optimisation des exaltations, afin d'obtenir de très forts rendements SERS. Pour ce faire d'un point de vue expérimental, j'ai dû contrôler et maximiser l'exaltation Raman par le biais des résonances de plasmons localisés en jouant d'une part sur la nature du substrat supportant les particules métalliques dans le cas de sphéroïdes aplatis (oblate) et d'autre part en jouant sur le paramètre de forme R pour des sphéroïdes allongés (prolate) (Fig 1.6). Il a été nécessaire de mettre au point la technique de fabrication pour le SERS de ce type de particules allongées, la technique pour les particules aplatis étant déjà bien assimilée. Dans la suite du mémoire j'emploierai les termes d'*oblate* et *prolate* pour ces types de particules, qui bien qu'étant des anglicismes, permettent la concision tout en étant suffisamment explicites.

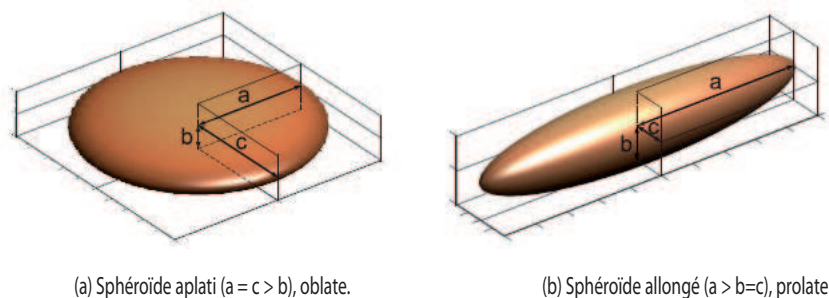


Figure 1.6 : Les différents types de particules métalliques modélisées et étudiées dans cette thèse, le paramètre de forme est $R = a/b$.

J'ai également modélisé les exaltations Raman en utilisant avec Wokaun [23] une théorie équivalente à celle développée par Ferrell [14] dans l'hypothèse quasi-statique et ce pour les deux types de sphéroïdes (oblate, prolate), mais cette fois-ci en termes de facteurs de dépolarisation. J'ai de plus introduit une nouvelle théorie prenant en compte les effets du substrat appelée MTFA (Modified Thin Film Approximation) [24] (voir la publication en annexe C), la théorie de Yamaguchi [15] précédemment utilisée lors des calculs de mon DEA et de la thèse de Pascal Royer ne donnant pas de résultats satisfaisants par rapport aux résultats expérimentaux en particulier sur la largeur des pics de résonance.

1.3.2 Résumé des travaux

Les huit premiers mois de ma thèse, j'ai été pour ainsi dire livré à moi-même, Jean-Pierre Goudonnet étant en séjour d'échange à Oak Ridge. J'ai mis à profit cette période pour développer au laboratoire de photoélectricité une expérience automatisée de spectroscopie d'extinction et de mesure de réflectance sur l'ancien banc de photoacoustique.

-
- [23] A. Wokaun, *Surface-enhanced electromagnetic processes*, *Solid state physics* **38** (1984) 223.
 - [14] J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa, *Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **29** (1984), no. 4 1606 – 15.
 - [24] J.-L. Bijeon, P. Royer, J.-P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Effects of a silicon substrate on surface plasmon spectra in silver island films*, *Thin Solid Films* **155**(1) (1987) L1–3.
 - [15] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*, *Thin Solid Films* **21** (1974), no. 1 173 – 87.

À l'époque c'était quand même la première expérience entièrement automatisée à Dijon avec un ordinateur IBM PC, une carte d'acquisition de signaux analogiques/numériques interfacée avec un monochromateur Jobin Yvon manuel que j'ai motorisé avec une carte maison d'interface de commande moteur pas à pas, une carte GPIB interfacée avec une détection synchrone et un indexeur translateur de Microcontrôle pour les mesures de réflectance en θ , 2θ . J'ai également écrit le logiciel d'acquisition. Ce qui paraît maintenant évident ; il suffit dorénavant d'acheter le système, ne l'était pas à l'époque, et mon système a été encore utilisé de longues années après mon départ. J'ai consacré également du temps pour la préparation de la bibliographie de ma thèse ; j'étais en liaison permanente avec Jean-Pierre Goudonnet à Oak Ridge à ce propos. Dans le même temps, j'ai rempli un dossier de bourse Lavoisier auprès du ministère des affaires étrangères qui allait me permettre d'avoir une bourse de subsistance pour mon futur séjour prévu à Oak Ridge pour l'été 1986. Je pourrais là-bas effectuer toutes les expériences SERS ainsi que débiter les premiers calculs inhérents à la modélisation associée, le laboratoire dijonnais ne possédant pas de spectroscope Raman.

En juin 1986, j'arrive donc à l'Oak Ridge National Laboratory, Health and Safety Research Division, Submicron physics group de T.L. Ferrell où je retrouve Pascal Royer qui effectue son post-doc et Jean-Pierre Goudonnet. Au moment de mon arrivée Pascal s'intéresse à la détection de la luminescence de particules submicroniques d'argent soumises à l'excitation d'un faisceau électronique. J'effectue mes premiers pas en recherche à l'ORNL sous l'impulsion de Tom Ferrell. Mon premier sujet de préoccupation est de réaliser des particules d'argent de tailles et de formes contrôlées, dans un premier temps je m'intéresse à la fabrication d'*oblates* du type de la figure 1.4.

Nous avons remarqué que le processus de nucléation des particules d'argent sur leur support dépendait de la nature de celui-ci (phénomène de mouillabilité). Si bien qu'il est difficile de fabriquer des particules de formes identiques sur des substrats de nature différente. Pour être capable de comparer deux mesures effectuées sur des substrats différents, nous avons donc formé les particules d'argent sur des couches minces de SiO_2 d'épaisseur variable, elles-mêmes déposées sur le substrat. L'action du substrat sur la particule se fait alors au travers de la couche de SiO_2 variable, le système est un nouveau moyen de tester la théorie des excitations de plasmons sur des nanoparticules en suivant l'expérimentation de la figure 1.7.

Nous avons analysé les spectres d'extinction obtenus lorsque nous avons fait varier la nature du substrat mais également l'épaisseur de SiO_2 . Les effets du substrat sont alors apparus, nous avons pu ensuite confronter les résultats obtenus à la théorie MTFA. Notre stratégie était de maintenir la forme moyenne des nanoparticules constante en conservant le même substrat initial de SiO_2 et d'utiliser un substrat intermédiaire de silicium, germanium ou graphite pour observer ses effets sur la position de la résonance plasmon. Notre objectif final est de maximiser la réponse SERS en calant les résonances plasmon sur les radiations laser que nous avons en notre possession. Nous avons donc fait une étude systématique de l'influence des substrats intermédiaires sur la position de la résonance des nanoparticules métalliques. Les résultats furent suffisamment intéressants

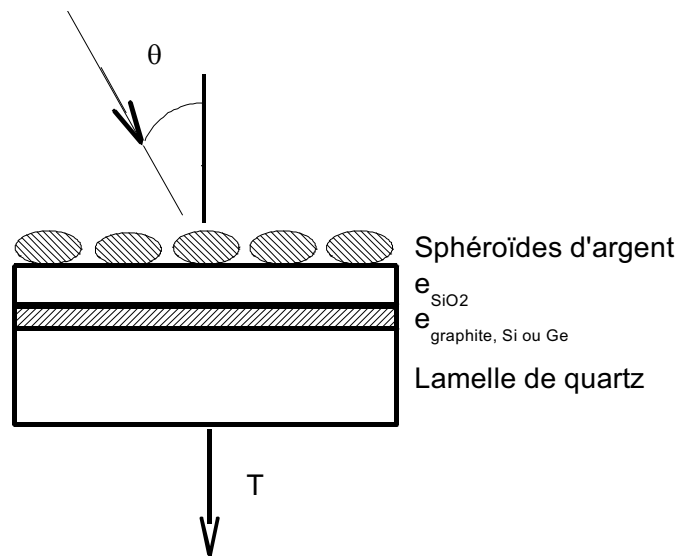


Figure 1.7 : Configuration expérimentale pour l'étude des influences du substrat en maintenant la forme moyenne des nanoparticules d'argent constante, θ est l'angle d'incidence de l'éclairage, T désigne la transmittance, l'épaisseur de la couche de substrat étudiée est maintenue en dessous de 200 nm pour permettre la mesure en transmittance.

pour donner lieu à publications, tout d'abord sur les effets du Silicium [24] et annexe C, dont nous reportons les résultats figure 1.8.

Les expériences ont été réalisées conformément à la configurations de la figure 1.7. Les échantillons ont été préparés sur des lamelles de quartz de $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$. Le silicium et la silice ont été évaporés par faisceau d'électrons sous un vide de 10^{-7} Torr. Une épaisseur massique d'argent de 5 nm a été évaporée thermiquement puis recuite à 200°C pendant 1 min. Le résultat est un ensemble d'îlots d'argent semblables à ceux de la figure 1.4 assimilés à des sphéroïdes aplatis (oblate) de grand axe $a = 40 \text{ nm}$ en moyenne. La courbe théorique a été calculée en utilisant la théorie MTFA et en prenant un paramètre de forme $R = a/b = 2$ (Fig. 1.6). Nous constatons sur ces résultats que pour des épaisseurs de silicium $> 50 \text{ nm}$ et pour une valeur donnée d'épaisseur de SiO_2 , la longueur d'onde de résonance du plasmon reste stable. On peut donc considérer que le silicium se comporte comme le matériau massif dès que son épaisseur dépasse 50 nm. L'influence du silicium est clairement de déplacer la résonance vers le rouge. Nous avons ensuite mené des expériences sur des supports de graphite puis de germanium, les résultats sont présentés dans la publication [25] que nous retrouvons également en annexe C. Ces résultats nous permettent de conclure sur les propriétés des substrats utilisés : les semi-conducteurs germanium et silicium déplacent les LSPR vers le rouge assez fortement ; le pic d'extinction tend à diminuer en intensité lorsque les particules d'argent s'approchent du substrat. Le graphite quant à lui, agit comme un inhibiteur de l'effet SERS. On a pu constater que

- [24] J.-L. Bijeon, P. Royer, J.-P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Effects of a silicon substrate on surface plasmon spectra in silver island films*, *Thin Solid Films* **155**(1) (1987) L1–3.
- [25] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, and R. J. Warmack, *Optical properties of submicrometer-size silver spheroids formed on a graphite substrate*, *J. Appl. Phys.* **67**(6) (1990) 3093–6.

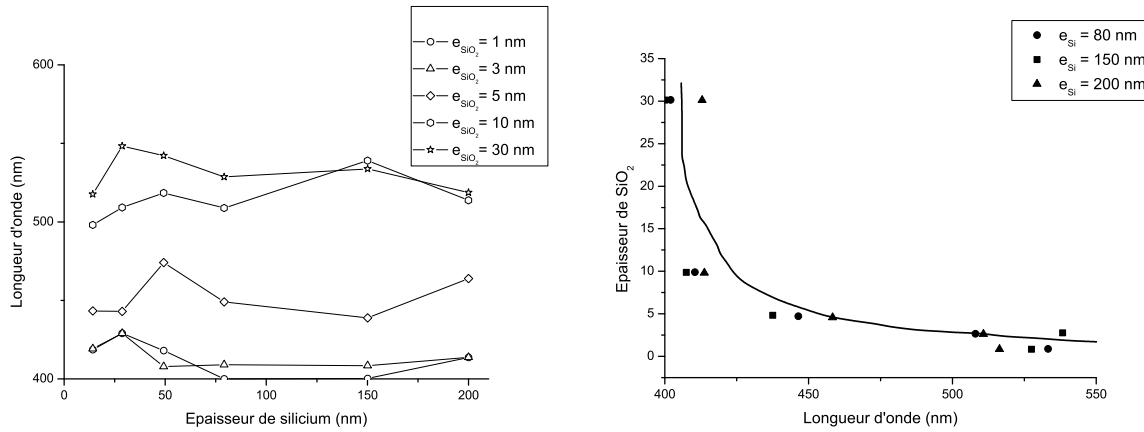


Figure 1.8 : A gauche : position spectrale de la LSPR obtenue sous incidence normale en fonction de l'épaisseur de Si correspondant, pour différentes épaisseurs de SiO₂ (1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm et 30 nm) ; à droite sont reportées en ordonnée les différentes épaisseurs de SiO₂ en abscisse la position spectrale de la LSPR, pour des épaisseurs de Si > 50nm (80 nm, 150 nm, 200 nm) ; la ligne continue est la courbe théorique.

pour les particules d'argent de grand axe moyen 30-40 nm, la théorie quasi-statique ou dipolaire non-retardée et la théorie MTFA donnaient des résultats satisfaisants. A l'issue de cette campagne d'expériences nous savions complètement caractériser optiquement nos échantillons. En agissant sur la couche intermédiaire de SiO₂, il était possible de déplacer le pic de résonance dans une large gamme du spectre visible (400-650 nm), tout en conservant un paramètre de forme moyen constant.

Dans un deuxième temps je me suis familiarisé avec une technique de lithographie, inspirée de Liao [26] et développée à Oak Ridge par Buncick [27] . Elle permet de fabriquer des prolates métalliques, suivant la procédure résumée figure 1.9. Cette procédure s'apparente à la technique utilisée aujourd'hui pour la Nano Sphere Lithography (NSL)[28] . Un lit de sphères de téflon de diamètres 261 nm à 272 nm 1.9 (a) est utilisé comme masque avant une première évaporation d'argent. On procède de la manière suivante : la solution (10% solide) de nanosphères de Téflon est ramenée à 3,3% au moyen d'eau distillée. Elle est ensuite passée aux ultrasons pendant 30 secondes afin d'assurer une bonne séparation des nanosphères. A l'aide d'une micropipette, on couvre l'échantillon (lame 2 cm × 2 cm) d'une goutte de solution, puis on le place dans une centrifugeuse à la vitesse de 1000 Tr/mn pendant 40 à 50 secondes. Cette opération permet d'obtenir une couverture uniforme de la surface. Ensuite on évapore de l'argent sous incidence normale (20 nm d'épaisseur mas-

- [26] P. F. Liao and M. B. Stern, *Surface-enhanced raman scattering on gold and aluminum particle arrays*, *Opt. Lett.* **7** (1982), no. 10 483 – 5.
- [27] M. C. Buncick, R. C. Warmack, and T. L. Ferrell, *Optical absorbance of silver ellipsoidal particles*, *J. Opt. Soc. Am. B* (1987).
- [28] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography : A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, *J. Vac. Sci. Technol. A* (1995).

sique). L'argent se loge dans les interstices laissés libres par les nanosphères. Celles-ci sont ensuite dissoutes dans une solution de dichlorométhane, et après nettoyage au méthanol, l'ensemble est replacé dans la cuve aux ultrasons. Le résultat obtenu est présenté 1.9 (b) : un réseau régulier d'îlots d'argent que l'on rend sphéroïdaux en chauffant pendant une minute l'échantillon sur une plaque à 200 °C .

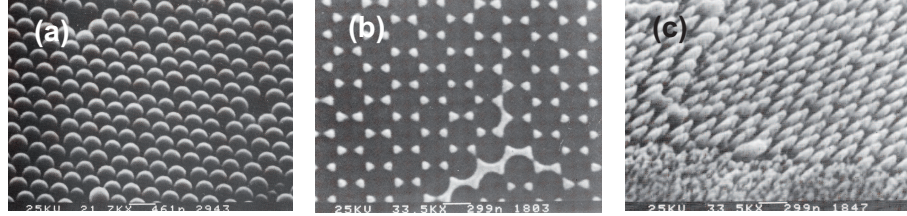


Figure 1.9 : (a) lit de sphères de téflon obtenu après centrifugation, (b) résultat après évaporation d'argent et dissolution des nanosphères, (c) ensemble régulier de colonnes de quartz obtenu après décapage ionique.

Un masque régulier est ainsi obtenu et après décapage ionique, on obtient un réseau de colonnes de quartz régulièrement espacées 1.9 (c). La dernière opération consiste à évaporer 40 nm d'argent sous incidence rasante. L'argent se dépose préférentiellement au sommet des colonnes grâce au phénomène d'ombrage créé par les autres colonnes, il se forme des particules dont l'aspect peut être modélisé par un prolate de rapport d'aspect $R = 2,85$ et dont le grand axe est perpendiculaire au substrat. Les courbes d'extinction expérimentales et théoriques sont données figure 1.10.

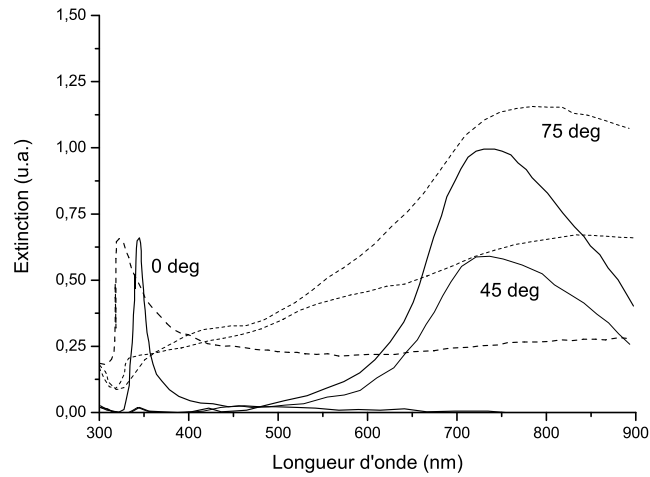


Figure 1.10 : Courbes d'extinction expérimentales (tirets) et théoriques (traits pleins) de prolates pour différents angles d'incidence en polarisation P . La polarisation S correspond à une incidence de 0° .

Comme on le constate aisément, l'adéquation entre courbes expérimentales et théo-

riques n'est pas parfaite, nous attribuons ce phénomène au fait que les particules métalliques ne sont sans doute pas des sphéroïdes mais des ellipsoïdes possédant trois axes inégaux. Ce qui se traduit par un élargissement des pics de résonance, que notre modèle qui prend en compte une répartition gaussienne de la forme des particules, ne suffit pas à décrire précisément.

Il est donc possible avec la théorie électromagnétique que nous avons développée et basée sur un modèle ne prenant pas en compte les effets de retard, de caractériser complètement, un système de particules d'argent sphéroïdales de taille submicronique déposées sur des substrats de natures différentes. Les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec la théorie. Nous avons utilisé ces systèmes de particules comme substrats pour l'étude de l'effet Raman augmenté de surface de molécules organiques adsorbées. J'ai donc terminé mon séjour à l'ORNL en décembre 1986 par des expériences SERS tout d'abord sur les substrats constitués de prolate que l'on présentait comme les meilleurs exalteurs de champ. Nous avons choisi l'acide benzoïque C_6H_5COOH comme adsorbat organique, parce qu'il possède une raie Raman intense à 1002 cm^{-1} et qu'il ne pose pas de problème particulier de manipulation. Il reste stable au cours du temps et constitue un *standard* des études de SERS. L'acide benzoïque se présente dans les conditions normales de température et de pression sous forme d'une poudre blanche, sa masse volumique est de $1,2659\text{ g/cm}^3$. Nous avons utilisé des solutions 10^{-3} M diluées dans l'éthanol. Quelques gouttes de cette solution sont déposées sur les particules d'argent, puis uniformément réparties en centrifugeant l'échantillon à une vitesse de 3000 Tr/min . Le type de spectre caractéristique obtenu est présenté figure 1.11, la radiation laser d'excitation était $514,5\text{ nm}$ avec une puissance incidente sur l'échantillon de 50 mW . Le fond continu du spectre est dû à la fluorescence de l'argent. On note que la raie Raman de l'acide benzoïque est décalée à 1006 cm^{-1} c'est une des caractéristiques observées en SERS. Cette valeur expérimentale du décalage Raman a été retenue pour nos calculs théoriques d'exaltation. Un simple calcul d'exaltation sur l'intensité de cette raie et par rapport à un spectre classique, en ramenant les calculs à une même quantité de molécules excitées, nous a donné une valeur de 2×10^7 . Notre substrat apparaît clairement comme un bon candidat pour des exaltations importantes. D'un point de vue expérimental les expériences SERS ne présentaient pas de difficultés majeures, on veillait simplement à travailler en lumière incidente non-polarisée sur l'échantillon. La réponse du spectromètre Raman n'étant pas identique pour les deux types de polarisation s et p, en conséquence un dépolariseur était placé devant le faisceau laser incident. Les sources laser en notre possession étaient un laser Krypton et un laser Argon. On analysait la lumière provenant du cône de diffusion de l'échantillon.

Je devais ensuite poursuivre ces expériences SERS, cette fois-ci sur les substrats du type représenté figure 1.7. Une panne du photomultiplicateur refroidi du spectromètre Raman m'a conduit à repousser ces expériences à l'été 1987 lors d'un second séjour. Ces nouvelles expériences ainsi que les résultats obtenus par la modélisation menée à Dijon lors de l'année qui a suivi, nous ont conduit à publier un article [29] (voir l'article en annexe C) de synthèse qui rassemblait en quelque sorte tous les résultats de ma thèse sur les substrats

[29] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Substrate effects on the surface-enhanced raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles*, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **43**(6) (1991) 4605–12.

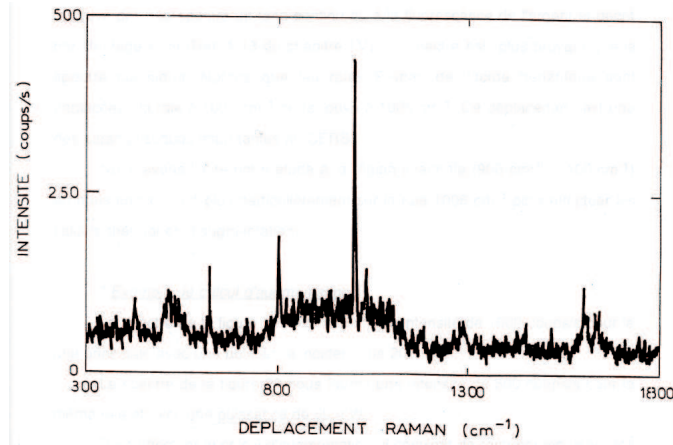


Figure 1.11 : *Spectre SERS de l'acide benzoïque adsorbé sur des prolates d'argent*

de type oblate avec support Si et Ge. La modélisation de l'exaltation Raman utilise une théorie décrite par Wokaun [23], cette théorie équivalente à celle développée par Ferrell exprime les polarisabilités en termes de facteurs de dépolarisation. Elle permet d'exprimer simplement le facteur d'exaltation Raman, et ce pour les deux types de sphéroïdes oblate et prolates en fonction des polarisabilités des sphéroïdes. Notre modèle prenait en compte également l'effet de pointe ou le *lightning rod effect* en anglais, qui se manifestait par un facteur multiplicatif à la puissance 4.

Le facteur d'exaltation A_R se présentait donc sous la forme :

$$A_R = \gamma^4 \left(\frac{1}{2\pi u^3} \right)^4 \alpha_{e,uu}^2(\omega_0) \alpha_{e,uu}^2(\omega_R) \quad (1.8)$$

Où ω_0 et ω_R désignent respectivement la fréquence de l'onde incidente et la fréquence de l'onde diffusée Raman, $\alpha_{e,uu}(\omega)$ désigne la polarisabilité du sphéroïde selon la direction $u = a, b$ (Fig 1.6) calculée à la fréquence ω . L'effet de pointe se traduit par le terme :

$$\gamma = \frac{2\pi}{V} u^3 (1 - A_u) \quad (1.9)$$

avec V qui désigne le volume du sphéroïde, $u = a, b$ et A_u le facteur de dépolarisation du sphéroïde suivant la direction u . Avec cette modélisation, nous sommes arrivés sur les prolates à un calcul de facteur d'exaltation de 10^7 du même ordre de grandeur que celui obtenu expérimentalement. Sur les oblates les calculs d'augmentation ne laissent pas apparaître de résonances franches comme dans le cas des prolates, les facteurs d'exaltation de deux ordres de grandeur inférieurs permettent néanmoins et en jouant sur la nature du substrat d'obtenir des exaltations de champ suffisantes pour le SERS. Pour ces derniers nous concluons donc :

- le substrat augmente le signal relativement à celui de la particule isolée dans le vide ;
- le substrat déplace la résonance vers le rouge.

[23] A. Wokaun, *Surface-enhanced electromagnetic processes, Solid state physics* **38** (1984) 223.

Les oblates n'offrent pas de facteur de résonance du facteur d'exaltation en fonction de leur rapport de forme comme les prolates ; néanmoins ils offrent l'avantages d'être plus faciles à fabriquer et si l'on fait un choix judicieux de substrat, on peut obtenir des spectres SERS tout à fait exploitables comme nous l'avons démontré [29].

1.4 Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été l'occasion de revenir sur des années de recherche qui ont évidemment compté dans mes implications actuelles. Ce chapitre a également permis de définir un grand nombre de termes, en particulier pour l'études des plasmons de surface qui seront utiles dans la lecture de la suite de ce mémoire.

Lors de la thèse, mon attention a été portée sur l'application de la théorie de Ferrell modifiée en termes de facteurs de dépolarisation, à l'étude de l'effet Raman augmenté (SERS), j'ai également modélisé l'influence du substrat. La plupart des expériences de ce travail ont été effectuées aux USA lors d'un séjour qui a réuni plusieurs membres du Laboratoire de Photoélectricité (J.P. Goudonnet, P. Royer) et un chercheur japonais (T. Inagaki) au sein d'une équipe dont l'ossature américaine était composée de T. Ferrell, B. Warmack, J. Mantovani et D. Bailey. Ce travail avait pour but d'étudier le comportement de "l'effet électromagnétique " dans cet effet, à l'origine controversée qu'est le SERS. Pour cela, il était primordial de préparer des échantillons permettant une modélisation raisonnable des processus électromagnétiques qui s'y déroulaient. Le choix s'est porté sur des sphéroïdes d'argent allongés ou aplatis. La petite taille des particules nous a autorisée à appliquer une théorie quasi-statique de l'excitation et à ignorer les phénomènes de retard. Pour être plus complet, il a fallu approfondir la théorie, afin de tenir compte de l'influence du support sur les résonances des particules. L'effet du support est de déplacer la position des maxima de résonance et de modifier leur amplitude. Les calculs théoriques sont en excellent accord avec les mesures optiques effectuées sur divers substrats (Si, Ge , graphite, quartz). Le calcul que nous avons effectué est en très bon accord avec nos expériences. Disposant d'un ensemble d'échantillons aux propriétés électromagnétiques parfaitement définies et variables à volonté, nous avons effectué des expériences de SERS en utilisant la raie Raman 1002 cm^{-1} de l'acide benzoïque comme témoin.

Le calcul de l'augmentation Raman que nous avons effectué, fait lui aussi intervenir les excitations de plasmons sur les particules et conduit à des courbes théoriques dont les variations sont identiques à nos courbes expérimentales. Toutes les expériences SERS que nous avons réalisées, peuvent être interprétées (au moins en ce qui concerne leur aspect qualitatif) par une théorie ne faisant intervenir que des processus électromagnétiques. Il reste néanmoins de nombreux problèmes quantitatifs qui ne pourront être résolus qu'en utilisant un système expérimental beaucoup plus sophistiqué. L'ultra vide, le contrôle des

-
- [29] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Substrate effects on the surface-enhanced raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles*, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **43(6)** (1991) 4605–12.
- [29] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Substrate effects on the surface-enhanced raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles*, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **43(6)** (1991) 4605–12.

températures, le contrôle des taux de recouvrement, le contrôle des structures de surface sont nécessaires, si on veut approcher l'effet chimique. L'“effet chimique” est trop faible pour qu'il soit possible de l'isoler et de le mesurer dans l'air. Nos expériences font intervenir des structures qui présentent des résonances très aiguës conduisant à des amplifications extrêmement grandes et qui masquent les effets d'amplification de l'“effet chimique”. C'est la raison pour laquelle une théorie électromagnétique seule peut expliquer nos résultats. La même théorie appliquée à des échantillons aux performances SERS très faibles, serait sans doute décevante.

Il n'en reste pas moins que nous étions capables à l'époque, à l'aide de cette théorie de fabriquer des échantillons que nous savions “adapter” au rayonnement laser incident. En modifiant la forme des particules par traitement thermique, en utilisant un support amplificateur, en interposant une couche de SiO_2 d'épaisseur calculable nous savions toujours faire coïncider les longueurs d'onde des résonances de plasmons avec les longueurs d'onde des lasers excitants. C'est important lorsque l'on souhaite obtenir des échantillons à fort coefficient d'augmentation, mais nous savons maintenant que cette constatation n'est pas rigoureusement exacte : des calculs plus poussés et d'autres expériences ont montré que la résonance SERS ne coïncidait pas totalement avec la LSPR. Nous aborderons ce thème lors du chapitre 3. Pour l'heure, nous allons nous intéresser à une période de mon parcours initiatique en recherche qui a suivi ma thèse et qui a orienté mes activités, du moins pour un temps, vers des domaines plus appliqués et le transfert de technologie.

Chapitre 2

Instrumentation en optique de champ proche et traitement du signal

Sommaire

2.1	Introduction	45
2.2	Les microscopes à sonde locale à DIJON en 1989, trans- ferts à Spiral R & D	46
2.3	Instrumentation et signal en microscopie optique de champ proche à sonde sans ouverture	54
2.3.1	Première configuration au LNIO, SNOM à ouverture . . .	56
2.3.2	Seconde configuration au LNIO, s-SNOM ou SNOM sans ouverture	59
2.4	Conclusion	72

2.1 Introduction

Je retrace ici mes activités autour de l'instrumentation et du traitement du signal en optique de champ proche, la période correspond à la fin de l'année de ma thèse (juin-décembre 1989), à mon recrutement par Spiral R & D (janvier 1990), à la création du Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO) (mars 1994) et de l'équipe microscopie et spectroscopie optique en champ proche constituée de Pierre-Michel Adam, Pascal Royer et de moi même avec le support technique de Régis Déturche (mars 1995), jusqu'à la thèse de Séverine Diziain [30] qui a nécessité une nouvelle instrumentation par comptage de photons.

Je vais donc présenter mes premiers pas en microscopie à sonde locale, période qui correspond aux quelques mois faisant suite à ma soutenance de thèse à Dijon, puis mon

[30] S. Diziain, *Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique : configuration en réflexion avec sonde sans ouverture*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.

recrutement chez Spiral R & D et enfin la création du LNIO avec les premières expériences d'optique de champ proche à Troyes et le contexte scientifique du moment.

Le laboratoire a toujours et ce jusqu'à présent, essayé de favoriser les jeunes maîtres de conférences dans l'encadrement des thèses. C'est pourquoi et du fait de notre statut de contractuel, notre carrière d'enseignant-chercheur étant gérée indépendamment des statutaires, Pascal Royer et moi-même n'avons pas cherché à diriger officiellement des thèses, à l'exception de R. Laddada (à cette époque seul Pascal Royer avait passé l'HDR en raison de sa responsabilité de Directeur de Laboratoire). Par la suite lorsque le laboratoire s'est étoffé, et à partir de la thèse de Johan Grand (10/2001), j'ai commencé à codiriger et diriger officiellement des thèses, car il y avait alors suffisamment de moyens humains et expérimentaux pour permettre de diversifier les sujets. J'étais arrivé alors à libérer suffisamment de temps, temps que j'ai consacré auparavant au choix de la thématique initiale du laboratoire avec Pascal. Puis je me suis beaucoup investi dans les différentes acquisitions de matériels lourds du laboratoire (AFM (Atomic Force Microscope, microscope à force atomique), MEB (Microscope électronique à balayage) + Lithographie, spectrographes, etc.) lors de sa montée en puissance.

J'ai de fait coencadré la première thèse du LNIO de R. Laddada [31] (Directeur de thèse Pascal Royer, codirecteur Pierre-Michel Adam). Puis vint ensuite celle de S. Benrezzak [32] (Directeur Pierre-Michel Adam) et finalement toujours en coencadrement celle de Séverine Diziain. Tous ces travaux ont donné lieu à des publications dans lesquelles mes implications étaient essentiellement liées à l'instrumentation et au traitement du signal tant en expérimentation qu'en modélisation. Ce sont ces actions de recherche que je vais présenter pour conclure ce chapitre.

2.2 Les microscopes à sonde locale à DIJON en 1989, transferts à Spiral R & D

Le principe de la microscopie à sonde locale consiste à positionner une sonde nanométrique au contact ou au voisinage immédiat de la surface (typiquement quelques nanomètres) d'un échantillon et de détecter la grandeur d'interaction qui existe entre la sonde et l'échantillon. On obtient après un balayage de la surface par la sonde, une image en trois dimensions, représentative de l'interaction entre la sonde et l'échantillon. On peut résumer le fonctionnement d'un tel dispositif sur le schéma de la figure 2.1.

On reconnaît sur ce schéma : la boucle de régulation qui permet de maintenir la consigne d'interaction constante au cours du balayage ; la céramique piézoélectrique qui permet un contrôle précis de la distance sonde échantillon et qui après un étalonnage adéquat permet de remonter au déplacement de la sonde dans les trois dimensions au cours du balayage ; l'électronique de commande qui contient le système de régulation et qui est interfacée à un ordinateur, elle permet d'obtenir l'image numérique finale.

[31] R. Laddada, *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques*. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1999.

[32] S. Benrezzak, *Microscopie et Spectroscopie optique en champ proche appliquées à l'étude des plasmons localisés de surface*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2000.

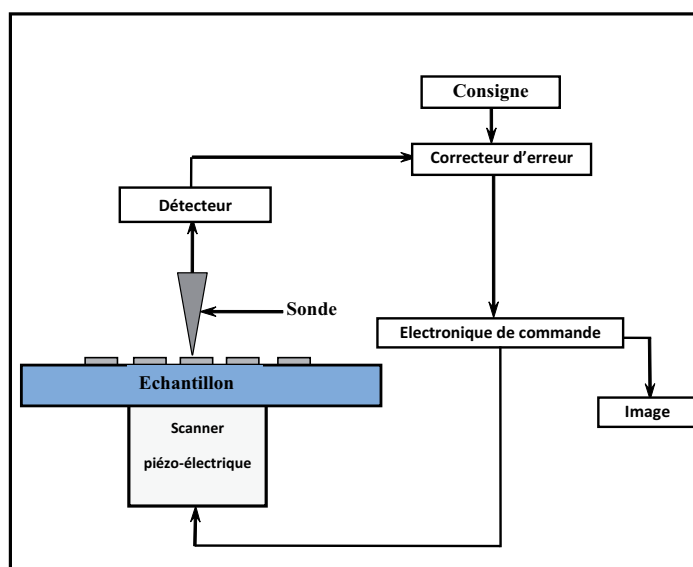


Figure 2.1 : Principe général de fonctionnement d'un microscope à sonde locale

Pour réaliser ce type de mesure il est nécessaire de faire appel à un certain nombre de compétences et de savoir-faire, en mécanique, en électronique et en informatique. Grâce à la collaboration entretenue depuis plusieurs années avec l'équipe de Ferrell aux États Unis et ses liens avec le laboratoire Bell, le laboratoire dijonnais a pu acquérir les savoir-faire dans ces trois domaines. Quant aux compétences, elles existaient en mécanique avec Yvon Lacroute, en électronique et informatique nous les avons acquises avec Éric Lesniewska et Laurent Salomon lors de leurs thèses respectives (soutenues en 1991) sur l'effet tunnel électronique [33] et le microscope à effet tunnel optique [34] et moi-même en consacrant de nombreuses heures à leur mise au point. J'ai pour ma part participé à la conception électronique et au programme d'acquisition d'images du microscope à effet tunnel électronique [35] dans l'ultra-vide et dans l'air. Ce dernier a été transféré chez Spiral R & D début 1990, par mes soins, avec l'aide bien évidemment de mes collègues dijonnais enseignants-chercheurs et doctorants et les personnels de Spiral, les images de la figure 2.2 donnent une idée du système que nous avons transféré (voir l'annexe A pour la plaquette complète de l'époque) et qui possédait la résolution atomique, comme on peut le voir sur la figure 2.2(d). Toute la partie logiciel a été complètement revue sur notre cahier des charges par un ingénieur d'une filiale de Spiral R & D. Pendant cette période, j'ai assuré la liaison entre le laboratoire universitaire et le développeur Spiral R & D, j'encadrais à Spiral un

- [33] E. Lesniewska, *Mise au point de deux microscopes à effet tunnel électronique, l'un dans l'air et l'autre dans l'ultravide destinés à la caractérisation de substrats pour matériaux biologiques. Application à l'étude de l'ADN en ultravide et de l'ARN en solution.* PhD thesis, Université de Dijon, 1991.
- [34] L. Salomon, *Théorie et mise au point d'un microscope à effet tunnel photonique.* PhD thesis, Université de Dijon, 1991.
- [35] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence*, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987), no. 3 615 – 25.

ingénieur et un technicien en électronique.

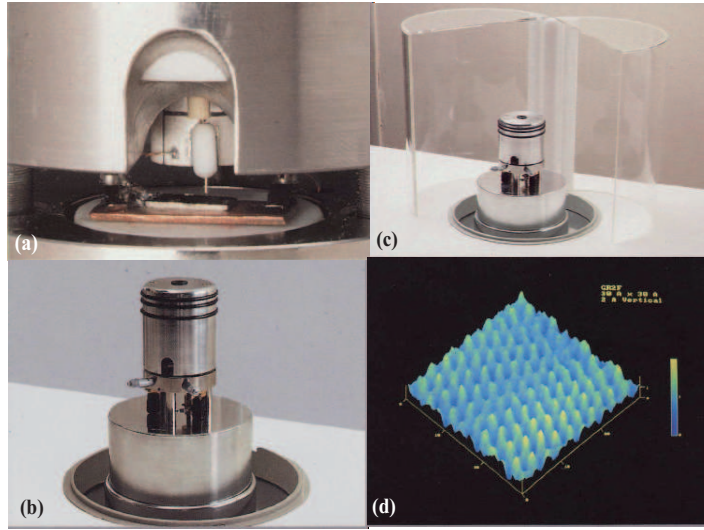


Figure 2.2 : Prototype de microscope à effet tunnel dans l'air de Spiral R & D, (a) détail de la pointe au dessus de l'échantillon, (b) la tête sur son socle antivibratoire, on distingue les vis de déplacement micrométrique de la platine porte échantillon (c) le système anti-poussière et (d) une image $3 \times 3 \text{ nm}^2$ en résolution atomique de Graphite HOPG.

L'année 1989, quant à elle, a vu l'avènement d'un nouveau type de microscope en optique de champ proche : le PSTM (Photon Scanning Tunneling Microscope) issu simultanément et indépendamment de l'équipe d'Oak Ridge [36] et de l'équipe bisontine de Daniel Courjon [37] qui lui donna le nom de STOM (Scanning Tunneling Optical Microscope). Les deux microscopes étaient basés sur le même principe, l'*effet tunnel optique* dont nous allons rappeler l'origine physique. Ce type de microscope fait partie de la gamme des microscopes optiques en champ proche (SNOM Scanning optical microscope)[38] dont la caractéristique principale est de vaincre la limite de résolution latérale théorique donnée par le critère de Rayleigh ($\frac{\lambda}{2 \times \text{O.N.}}$) où λ est la longueur d'onde et O.N. l'ouverture numérique.

Le principe de base du microscope est l'effet tunnel de photons, connu depuis Isaac Newton au début du dix huitième siècle et sa fameuse expérience de l'observation de la réflexion totale frustrée à la surface de deux prismes. Elle est représentée figure 2.3.

Le phénomène est décrit simplement mathématiquement, soit n_1 l'indice du prisme et n_2 l'indice du milieu extérieur, si $n_1 > n_2$ l'angle critique θ_c au delà duquel il y a réflexion totale, est donnée par la relation 2.1 :

-
- [36] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *New form of scanning optical microscopy*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **39** (1989), no. 1 767 – 70.
 - [37] D. Courjon, K. Sarayedine, and M. Spajer, *Scanning tunneling optical microscopy*, *Opt. Commun.* **71** (1989), no. 1-2 23 – 8.
 - [38] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$* , *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984), no. 7 651 – 3.

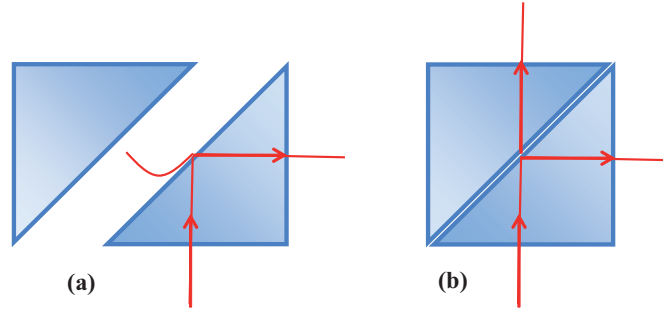


Figure 2.3 : *Expérience de Newton (a) La lumière est totalement réfléchie, apparition d'ondes évanescentes en surface du prisme; (b) la réflexion totale est frustrée, il y a effet tunnel optique, la lumière est transmise alors que les deux prismes ne sont pas en contact.*

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (2.1)$$

Expérimentalement cela signifie par exemple, que pour un prisme en verre d'indice $n_1 = 1.458$ et l'air $n_2 = 1$, on obtient $\theta_c = 43.3^\circ$, et que pour un angle d'incidence de 45° nous sommes en réflexion totale.

Une autre donnée importante est l'expression du champ évanescent [39] en fonction de la distance z à la surface du prisme qui est donné par :

$$E(z) = E_0 \exp\left(-\frac{z}{d_p}\right) \quad (2.2)$$

Où E_0 est l'amplitude du champ à $z = 0$ et d_p est appelée profondeur de pénétration, cette grandeur exprime la rapidité de décroissance du champ évanescent selon la direction z perpendiculaire à la surface du prisme; elle caractérise donc le confinement du champ électrique à l'interface des deux milieux, son expression est donnée par [39] :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta_i - n_2^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.3)$$

Où λ désigne la longueur d'onde et θ_i l'angle d'incidence de la lumière sur la face interne du prisme. Si l'on reprend l'exemple de notre prisme en verre, avec une incidence $\theta_i = 45^\circ$, on obtient une d_p égale à 402 nm pour $\lambda = 633$ nm.

Le calcul montre [39] que le flux moyen du vecteur de Poynting dans une direction perpendiculaire à l'interface est nul sur une période. Pour accéder à cette énergie, il est nécessaire de perturber le système en approchant un troisième milieu (une sonde) d'indice n_3 près de l'interface ($d < d_p$) pour convertir une partie de l'onde évanescente de Fresnel en onde progressive dans le milieu 3, détectable en champ lointain : c'est le phénomène de frustration de la réflexion totale observée par Newton voir figure 2.3.

L'extrapolation moderne de l'observation de Newton est le dispositif de la figure 2.4 qui s'est développé à Dijon sous l'impulsion de F. de Fornel. Comme on peut le voir sur ce

[39] F. de Fornel, *Les ondes évanescentes en optiques et en optoélectronique*. Eyrolles et CNET-ENST, Paris, collection technique et scientifique des télécommunications ed., 1998.

schéma, la lumière provenant d'une source lumineuse parvient à la surface de l'échantillon (lamelle de microscope) déposé sur un prisme éclairé en réflexion totale. Un gel d'indice permet de faire coïncider les indices de la lamelle et du prisme, de ce fait l'onde évanescente de Fresnel, l'ordre 0 des modes diffractés par la rugosité de l'échantillon se forme à la surface de celui-ci. La lumière diffusée par la surface de l'échantillon peut alors être sondée par une fibre optique effilée, dont l'extrémité diffuse le champ proche de l'échantillon. Ce processus crée des ondes progressives dans la fibre qui se couplent à un ou plusieurs modes guidés et qui sont ensuite analysés par un photodétecteur. La décroissance exponentielle de l'onde évanescente de Fresnel permet la régulation de la distance sonde-échantillon et positionne verticalement la sonde au-dessus de l'échantillon de manière analogue au courant tunnel électronique. Le balayage de l'échantillon permet de reconstituer une image optique à haute résolution de la surface étudiée. Cette configuration a fait l'objet d'un brevet par nos collègues américains auquel était associé J.-P. Goudonnet et le nom PSTM a également été déposé.

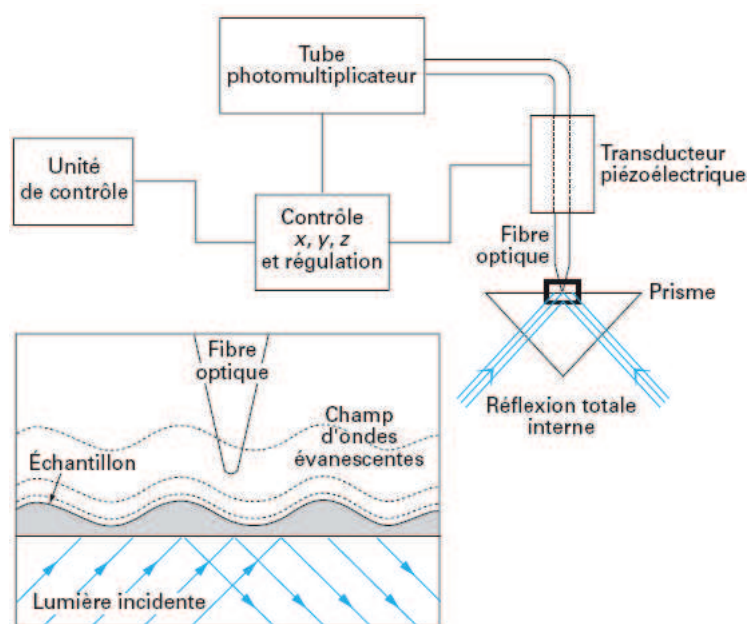


Figure 2.4 : Schéma de principe d'un microscope PSTM-STOM.

Le PSTM est conçu pour visualiser des échantillons transparents et peu rugueux. Son avantage principal est la très forte diminution de la lumière parasite issue des réflexions multiples présentes dans un éclairage conventionnel. Les premières courbes de décroissance de l'intensité lumineuse captée par une fibre optique ont été présentées par Reddick et al [36]. Ces courbes montrent que l'intensité captée par la sonde suit en première approximation, une loi exponentielle. Cependant des mesures ultérieures [34] ont pu montrer que

- [36] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *New form of scanning optical microscopy*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **39** (1989), no. 1 767 – 70.
- [34] L. Salomon, *Théorie et mise au point d'un microscope à effet tunnel photonique*. PhD thesis, Université de Dijon, 1991.

la courbe de décroissance ne suivait pas exactement cette loi. En effet, la courbe s'incurve au voisinage de la surface, nous verrons dans la suite de ce chapitre au paragraphe 2.3 l'intérêt d'une telle courbe, en particulier pour déterminer que l'on fait bien une mesure en champ proche optique. Un modèle [40] où la sonde est remplacée par un plan semi-infini permet malgré sa simplicité de rendre compte de cet effet.

La collaboration entre Spiral R & D et le laboratoire de photoélectricité s'était soldée début 1990 par le transfert du microscope à effet tunnel électronique, cette collaboration allait s'enrichir d'un accord avec une société américaine Fermac Inc. créée par T. Ferrell et R. Warmack pour développer et commercialiser leur invention le PSTM. Le pragmatisme a prévalu et Spiral R & D et Fermac allaient joindre leurs efforts pour réaliser le prototype PSTM1 (figure 2.5) sur une base de microscope inversé Zeiss Axiovert.

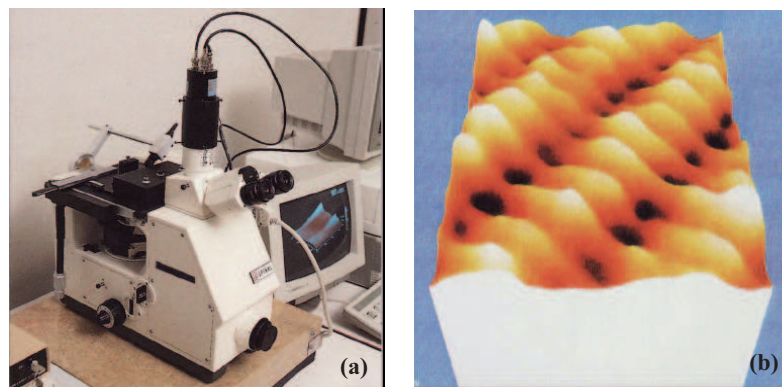


Figure 2.5 : (a) PSTM1 Microscope, (b) image d'un biréseau de silice $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

Afin de rendre compatible le système américain avec le contrôleur Tunnelscan 512 développé chez Spiral R & D, j'ai effectué plusieurs séjours chez Fermac (Knoxville Tennessee). Le système a ensuite été présenté avec succès en Avril 1991 au sixième International Precision Engineering Seminar à Braunschweig (Allemagne). En août de la même année, je me suis rendu en Suisse à la conférence STM'91 pour présenter le prototype. Deux autres manifestations à Paris ont complété la présentation du système; l'une en novembre 1991 à Mesucora et l'autre en décembre au Salon du Laboratoire sur le stand du CNRS. Fin 1991 le PSTM1 était lancé et connu du monde académique et industriel. Il fallait maintenant convaincre sur des applications potentielles du PSTM1. Beaucoup d'études ont alors été menées pendant ces premières années, sur les effets des paramètres expérimentaux, sur la formation des images optiques. Parmi elles, on peut citer l'effet de la cohérence de la source [41], l'effet de la longueur d'onde [42] et de la distance sonde-échantillon. Enfin,

-
- [40] L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Sample-tip coupling efficiencies of the photon-scanning tunneling microscope*, *J. Opt. Soc. Am. A* **8** (1991), no. 12 2009 – 15.
 - [41] F. de Fornel, P.-M. Adam, L. Salomon, J.-P. Goudonnet, and P. Guerin, *Effect of coherence of the source on the images obtained with a photon scanning tunneling microscope*, *Optics Letters* **19** (1994), no. 14 1082 – 4.
 - [42] P.-M. Adam, L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Photon scanning tunneling microscope using incoherent polychromatic light*, *Optics Communications* **105** (1994), no. 1-2 7 – 14.

le STOM/PSTM a été utilisé dans beaucoup d'applications telles que l'étude des guides optiques [43, 44] et l'observation de plasmons de surface [45, 46]. D'autres applications étaient envisagées comme l'imagerie de fluorescence ; mais elles n'ont pas vu le jour durant la période 1989-1994. Parallèlement nous avons continué en compagnie de R. Reddick le développement en France sur d'autres bases de Microscope tel le Nachet NS400. Les années passaient les papiers académiques d'Oak Ridge et de Dijon vantaient les mérites du PSTM ; nos collègues de Besançon ne ménageaient pas leurs efforts à propos du STOM [47, 48, 49, 50, 51, 52]. Il était indéniable que le PSTM (STOM) pouvait apporter un grand nombre d'informations en optique de champ proche des surfaces. Il n'en demeure pas moins que l'avènement du microscope à force atomique, récemment découvert [53] dans le même temps, à complètement anéanti le développement de l'instrument d'un point de vue commercial. En effet, les électroniques de commandes des AFM répondant au même principe général des microscopes à sonde locale (Fig. 2.1) que les PSTM et STOM, il s'avérait relativement facile de concevoir un PSTM/STOM maison à l'aide des boîtiers d'accès aux signaux proposés par tous les constructeurs. En conséquence, le marché ouvert au PSTM s'est éteint et mon travail chez Spiral avec. Fort heureusement, c'est à la même période (fin 1993, début 1994) qu'un projet de création d'une équipe de nanotechnologues à Troyes voyait le jour, les nanotechnologies étant un axe stratégique retenu par le comité de pilotage du projet d'Université de technologie dans l'Aube. Ce comité avait tout naturellement rencontré les patrons d'équipes de régions voisines concernées par les nanotechnologies. Il se trouve que Jean-Pierre Goudonnet était d'origine Troyenne, il a saisi l'occasion de faire rebondir le projet PSTM. Il a proposé à Pascal Royer, avec qui il avait gardé des contacts, et dont il connaissait le désir de conserver un lien fort avec la

-
- [43] D. P. Tsai, H. E. Jackson, R. C. Reddick, S. H. Sharp, and R. J. Warmack, *Photon scanning tunneling microscope study of optical waveguides*, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), no. 16 1515 – 17.
 - [44] E. Bourillot, F. de Fornel, L. Salomon, P.-M. Adam, and J.-P. Goudonnet, *Observation of optical waveguides by using a photon scanning tunneling microscope*, *J. Opt. (France)* **23** (1992), no. 2 57 – 62.
 - [45] P.-M. Adam, L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Determination of the spatial extension of the surface-plasmon evanescent field of a silver film with a photon scanning tunneling microscope*, *Phys. Rev. B* **48** (1993), no. 4 2680 – 3.
 - [46] P. Dawson, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope*, *Physical Review Letters* **72** (1994), no. 18 2927 – 30.
 - [47] J.-M. Vigoureux, C. Girard, and D. Courjon, *General principles of scanning tunneling optical microscopy*, *Opt. Lett.* **14** (1989), no. 19 1039 – 41.
 - [48] J.-M. Vigoureux and D. Courjon, *The near-field optical microscope*, *Recherche* **21** (1990), no. 223 959 – 61.
 - [49] D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer, and K. Sarayedine, *External and internal reflection near field microscopy : experiments and results*, *Appl. Opt* (1990).
 - [50] C. Girard and D. Courjon, *Model for scanning tunneling optical microscopy : A microscopic self-consistent approach*, *Phys. Rev. B* (1990).
 - [51] D. Courjon, C. Bainier, and F. Baida, *Seeing inside a fabry-perot resonator by means of a scanning tunneling optical microscope*, *Opt. Commun.* **110** (1994), no. 1-2 7 – 12.
 - [52] F. Baida, C. Mered, and D. Courjon, *Double detection microscope : Stom-afm, principle and results*, *Microscopy Microanalysis Microstructures* (1994).
 - [53] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*, *Phys. Rev. Lett.* (1986).

recherche, de prendre la direction d'une équipe en lien avec Dijon mais implantée à Troyes. Par la force des choses, j'arrivais sur le marché avec mes compétences en microscopie à sonde locale. L'équipe pourrait alors se reconstituer, nous avions l'habitude de travailler ensemble et avions gardé des relations amicales. Après une rencontre positive avec le futur directeur de l'UTT en janvier 1994, Paul Gaillard, nous nous sommes décidés à tenter l'aventure, avec chacun un projet de recherche. Pascal avait un projet sur les capteurs à fibre optique et moi-même un projet sur les applications en spectroscopie du PSTM. Nous nous sommes retrouvés tous les deux à Troyes en mars 1994, issus chacun de l'industrie, en tant qu'enseignants-chercheurs contractuels, à l'Institut de Génie Technologique de Troyes qui dépendait alors de l'Université de technologie de Compiègne. Notre arrivée à Troyes avec "*l'étiquette*" Nanotechnologie a d'emblée été très médiatisée. La création de l'UTT, projet phare mené par le Conseil Général de l'Aube et son président Philippe Adnot constituait un événement majeur de la vie locale. Le projet a été conçu avec l'appui de l'Université de technologie de Compiègne et de son ancien président emblématique Guy Daniélou ; le Conseil Général en était le maître d'œuvre et l'initiateur. Cette médiatisation nous a rapidement desservi par rapport à Jean-Pierre Goudonnet, qui a souhaité, non pas pour des problèmes scientifiques mais pour des raisons personnelles, rompre toutes relations avec le projet de Troyes. Du même coup les projets que nous souhaitions développer conjointement avec l'équipe de Dijon à partir du PSTM devenaient caduques. Qu'à cela ne tienne, après le contrecoup occasionné et assimilé, Pascal et moi-même avons rapidement été amenés à revoir notre stratégie. À la création de l'Université de technologie de Troyes le 14 septembre 1994, nous avons décidé d'orienter le laboratoire dont nous venions de trouver le nom, il s'appellerait Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO), vers la microscopie optique en champ proche et plus généralement à sonde locale, en faisant abstraction du PSTM/STOM dans notre démarche scientifique. Nous décidons donc de créer un groupe de recherche associé au thème "nanotechnologie" et orienté autour d'un axe de recherche portant sur la microscopie et la spectroscopie en champ proche optique pour l'analyse et la caractérisation à l'échelle sub-longueur d'onde des propriétés physico-chimiques des surfaces. Nous reprenions en quelque sorte le projet initial que j'avais prévu pour le PSTM, mais il fallait maintenant choisir le type de microscopie en optique de champ proche (OCP) que nous allions développer au sein du LNIO.

Cette étape n'a bien entendu pas été immédiate, nous avons fait à ce moment là un état des lieux de l'OCP. En France, trois équipes se distinguaient. Outre les équipes de Dijon et de Besançon axées principalement sur le PSTM/STOM, une troisième équipe sous la direction de Claude Boccara à l'ESPCI de Paris avait développé un dispositif original basé sur une sonde diffusante sans ouverture [54] . Les équipes françaises se démarquaient à l'époque par rapport au reste du monde, elles ne développaient pas de SNOM à ouverture [38]. Alors qu'il nous fallait identifier les futurs chercheurs qui pourraient venir grossir nos rangs, nous avons dû rapidement effectuer un choix d'équipements pour nos futurs

[54] R. Bachelot, P. Gleyzes, and A. C. Boccara, *Near-field optical microscope based on local perturbation of a diffraction spot*, *Opt. Lett.* (1995).

[38] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$* , *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984), no. 7 651 – 3.

locaux, dans l'attente des bâtiments définitifs de l'Université. Ces locaux allaient être mis à notre disposition à l'Institut de Biotechnologie de Troyes, situé non loin du futur chantier. Nous allions bénéficier de deux pièces de 30 m² chacune constituant notre embryon de laboratoire. D'un commun accord et pour agir rapidement nous choisissons les équipements de base d'un laboratoire d'optique : table anti-vibratoire ; ensemble d'optique ; spectromètre ; monochromateur ; sources d'éclairages etc. En automne 1994, nous faisons le choix d'un microscope à force atomique (AFM), le modèle CP research de Park qui offrait à l'époque le maximum d'ouverture par rapport à ses concurrents. On entend par ouverture, la possibilité d'accéder aux différents signaux du microscope, mais n'oublions pas aussi que nous souhaitons développer un SNOM, une certaine ouverture mécanique permettant l'éclairage ainsi que l'accès à des mesures optiques en réflexion et en transmission des échantillons. C'est donc sur cette base d'équipement que nous accueillons comme enseignant-chercheur Pierre Michel Adam juste après la soutenance de sa thèse à Dijon sous la direction de Frédérique de Fornel en janvier 1995, puis un ingénieur électronicien Régis Déturche, qui allait nous être d'un grand secours pour la mise au point des expérimentations SNOM.

Cette période tout à fait féconde et créative, restera dans ma mémoire et nous assistions à la création d'un laboratoire mais également à celle d'une Université de technologie. Nous avions à cette époque le minimum de contraintes et le maximum de réactivité, ces deux paramètres souvent amoindris dans les structures plus importantes sont le gage de la réussite d'un projet et du développement des idées. Les premiers mois de 1995 ont été consacrés à la définition complète d'un projet, lié à une configuration expérimentale. De nombreuses discussions ont émaillé cette phase d'émulation au sein de notre petit groupe, elles ont permis d'initier en particulier, Pascal et Régis, aux concepts du champ proche optique. Par le biais de ses relations grenobloises, Pascal a pu trouver un stagiaire DEA en la personne de Reda Laddada (ce n'était pas chose facile) de mars à juillet 1995, Reda a ensuite décidé de continuer en thèse [31] sous la direction conjointe de Pascal et de Pierre Michel Adam, ce dernier venant d'être nommé maître de conférences en septembre 1995.

C'est donc le développement instrumental lié au projet de microscopie et spectroscopie en champ proche optique pour l'analyse et la caractérisation à l'échelle sub-longueur d'onde des propriétés physico-chimiques des surfaces que je me propose de décrire dans la section suivante à travers les différentes thèses que j'ai coencadrées durant la maturation du laboratoire.

2.3 Instrumentation et signal en microscopie optique de champ proche à sonde sans ouverture

Le microscope en OCP répond comme ses congénères au principe de fonctionnement général présenté figure 2.1 ci-dessus, il se divise en deux grandes familles : les microscopes à sonde à ouverture (SNOM) ; la sonde peut dans ce cas être utilisée comme source

[31] R. Laddada, *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques*. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1999.

d'éclairage ou de détection locale, et les microscopes à sonde diffusante dite sans ouverture (s-SNOM). Je ne vais pas développer ici ces diverses configurations maintenant bien connues. Je renvoie pour ce faire le lecteur, à l'excellent ouvrage collectif issu des travaux du GDR CNRS optique de champ proche de l'école thématique de Lalonde les Maures de mars 2000 [55]. Nous retiendrons simplement qu'en terme de résolution, les SNOM à ouverture sont limités par la technique de fabrication de la nanouverture en extrémité de fibre effilée. Les dimensions minimales sont de l'ordre de 50 à 100 nm, il ne faut donc pas espérer des résolutions inférieures à 100 nm. Par contre les sondes s-SNOM peuvent avoir des dimensions de l'ordre de 4 à 5 nm qui correspondent aux dimensions des meilleures pointes AFM. Dès lors que le système de détection est capable d'analyser un signal diffusé par une telle sonde, ce n'est donc pas la dimension de la sonde qui est limitative, mais le rapport signal à bruit du dispositif de détection lui même.

En optique de champ proche autre que le PSTM/STOM, ce n'est pas le signal optique qui sert à faire la régulation permettant de maintenir la sonde dans le champ proche de l'objet, mais un deuxième signal lié aux forces mécaniques d'interaction entre l'extrémité de la sonde optique et la surface de l'échantillon. Dans le cas des SNOM, ce sont majo-

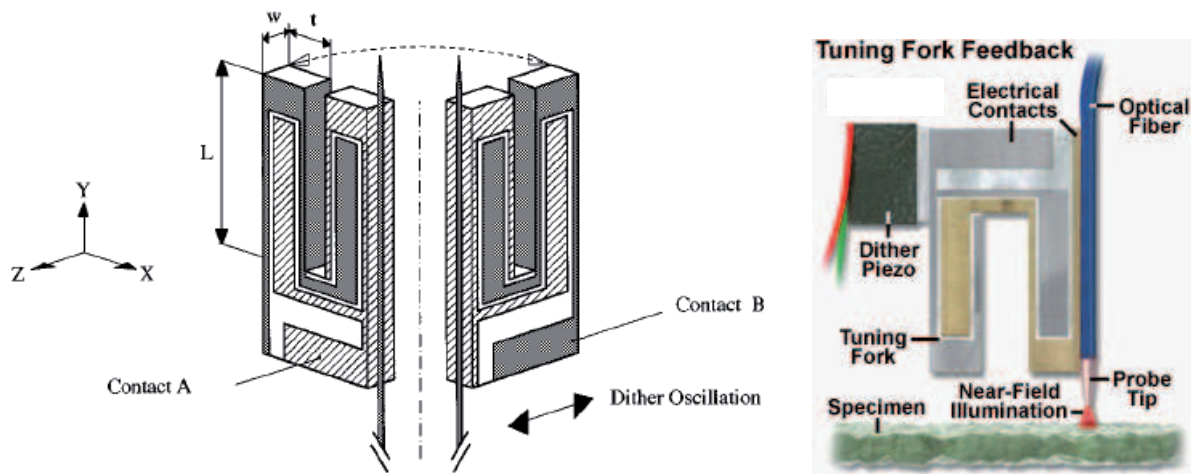


Figure 2.6 : Schéma de principe (à gauche) d'une détection par force de cisaillement par diapason, la fibre optique effilée constituant la sonde à ouverture est collée sur un des bras du diapason qui vibre suivant la direction X parallèle au plan de l'échantillon; (à droite) représentation graphique du dispositif.

ritairement les dispositifs à force de cisaillement ou de friction [56] qui sont utilisés pour effectuer cette régulation (Fig. 2.6). Les s-SNOM utilisent principalement une pointe AFM ou une pointe métallique rigide (tungstène, platine iridium), fonctionnant dans le mode contact intermittent de l'AFM, comme sonde diffusante. Dans ce cas l'extrémité de la

[55] D. Courjon and C. Bainier, *Le Champ Proche : Théorie et Applications*. Ed. Springer-Verlag, Paris, 2001.

[56] K. Karrai and R. D. Grober, *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*, *Appl. Phys. Lett.* (1995).

sonde vibre verticalement dans le champ de forces atomiques, nous reviendrons un peu plus tard sur ce mode de fonctionnement et son intérêt pour la régulation d'un s-SNOM. Quelque soit le type de sonde, à ouverture ou diffusante, le système de régulation entraîne un ensemble d'artefacts sur le signal optique dont il faudra être conscient et principalement des effets liés à la topographie de l'échantillon. L'article de Hecht [57] sur le sujet fait autorité en la matière. Regardons maintenant les différentes configurations historiques mises au point et développées au LNIO.

2.3.1 Première configuration au LNIO, SNOM à ouverture

Lors du travail de thèse de Reda Laddada, nous avons tout d'abord expérimenté une détection originale basée sur une sonde à ouverture AFM de forme pyramidale en nitrure de silicium, l'aménagement d'une ouverture à l'extrémité de la sonde AFM est réalisée en suivant le processus de la figure 2.7. L'AFM fonctionne en mode contact classique comme le schéma de la figure 2.8 le présente, la source d'excitation constituée d'un laser helium néon à 633 nm modulée à l'aide d'un dispositif mécanique est focalisée au centre de la pointe pyramidale creuse, dont on espérait que l'ouverture à son extrémité soit de dimension sub-longueur d'onde (~ 300 nm).

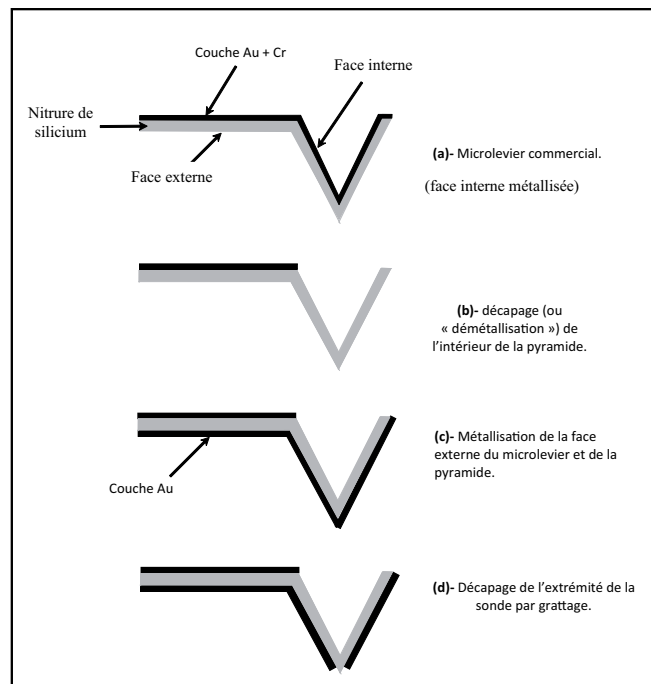


Figure 2.7 : Les différentes étapes de la réalisation d'une ouverture en extrémité d'une sonde pyramidale AFM en nitrure de silicium creuse.

[57] H. Hecht, B. and Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, and L. Novotny, *Facts and artifacts in near-field optical microscopy*, *J. Appl. Phys.* (1997).

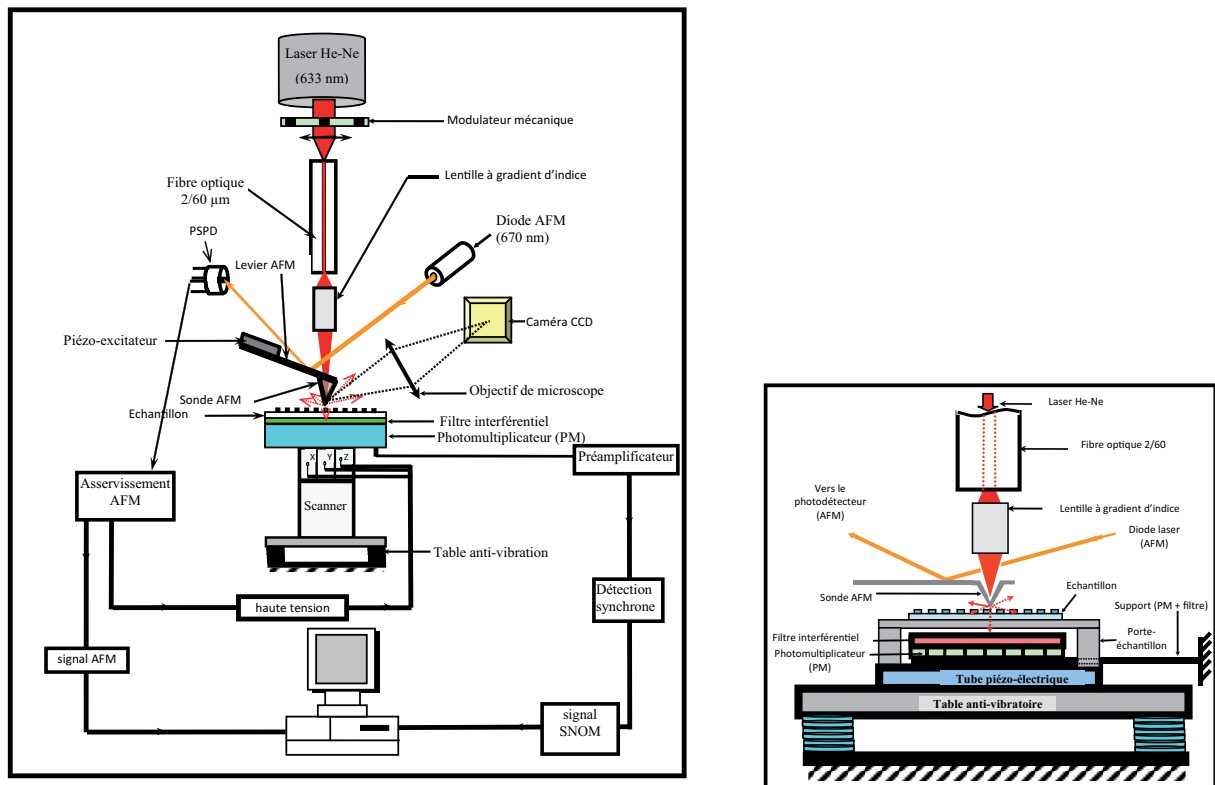


Figure 2.8 : *Partie gauche schéma général de la première expérience SNOM au LNIO, partie droite détail de la sonde et du dispositif optique de détection*

La collection du signal diffusé par l'échantillon se fait en transmission par un mini-photomultiplicateur (PM) placé sous l'échantillon et muni d'un filtre interférentiel permettant d'éliminer la longueur d'onde de la diode laser à 670 nm servant à la régulation de l'AFM. Le signal est ensuite démodulé par une détection synchrone à la fréquence de modulation du signal excitateur, ce dispositif permet de s'affranchir de tout signal non-modulé qui pourrait parvenir sur la fenêtre du PM et par conséquent parasiter la détection. Une caméra placée sur le côté permet une visualisation de l'ensemble pointe-levier AFM afin de réaliser l'injection de la lumière dans la pyramide.

Je présente cette configuration car elle n'a pas été publiée (sinon dans la thèse de Reda), pour montrer le cheminement que nous avons suivi à l'époque, chacun apportant son expérience et sa contribution. Avec ce dispositif nous avons obtenu très rapidement des images optiques d'un contraste saisissant avec une haute résolution spatiale sur des biréseaux métalliques ($1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$) servant à la calibration des images AFM, ce qui nous a valu une fausse joie, nous venions de découvrir le fameux artefact topographique, nous avons en fait réinventé une détection optique pour les forces interatomiques de l'AFM.

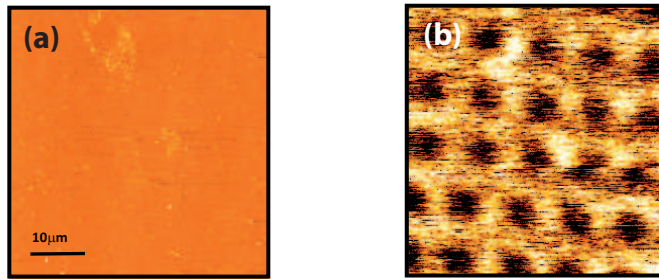


Figure 2.9 : (a) image AFM en mode contact du réseau de phase, (b) image optique correspondante obtenue à partir du dispositif de la figure 2.8.

Pour pallier ce problème et montrer que notre système était capable de détection optique, nous avons décidé d'éliminer le facteur topographie. Pour ce faire nous nous sommes procurés un réseau de phase ; cet échantillon présente des variations d'indice de réfraction (quelques 10^{-3}). Il s'agit d'un double réseau de plots de phase réalisé par la technique d'échange d'ions sur un substrat de verre phosphate provenant du GEEO (Groupement d'Électromagnétisme Expérimental et d'Optoélectronique) de Grenoble. La période de ce réseau est de $10\text{ }\mu\text{m}$. Les dimensions micrométriques des structures de cet échantillon ne sont pas très adaptées pour valider une résolution sub-longueur d'onde. Néanmoins, il présente des plots d'indice ayant une très faible topographie. Il devrait donc nous permettre dans un premier temps de montrer la capacité de notre microscope à détecter principalement un signal issu des variations d'indice de l'échantillon. Plutôt qu'un signal lié aux forces mécaniques s'exerçant entre la sonde et l'échantillon que produiraient des structures plus prononcées d'un point de vue topographique. Le résultat d'une telle mesure présenté figure 2.9, nous montre que notre microscope peut visualiser des variations d'indice de l'ordre du millièème. L'analyse par transformée de Fourier de l'image optique nous révéla l'absence de détails à hautes fréquences spatiales. Il a fallu reconnaître l'évidence, notre dispositif ne permet pas de surpasser la limite théorique du critère de Rayleigh. En

conséquence l'ouverture aménagée à l'extrémité de la sonde, que nous pensions de taille inférieure à la demi-longueur d'onde de la lumière excitatrice (300 nm) ne l'était pas. Notre sonde ne jouait donc pas le rôle escompté de nano-source propre au SNOM à ouverture. Nous avons eu la confirmation plus tard, par imagerie au microscope électronique à balayage, que notre technique de fabrication de sonde à ouverture (Fig. 2.7), n'était pas satisfaisante du point de vue de la taille de l'ouverture aménagée en extrémité de sonde.

2.3.2 Seconde configuration au LNIO, s-SNOM ou SNOM sans ouverture

Suite à l'échec relatif de la configuration précédente, nous nous sommes orientés vers la configuration s-SNOM du type réalisé à l'ESPCI [54], mais en faisant le choix de l'utilisation d'une sonde AFM en Silicium comme sonde diffusante. C'est au moment de changer de configuration que nous avons intégré nos nouveaux locaux au printemps 1996. La configuration que je présente figure 2.10 est celle qui nous a permis de publier le premier article du LNIO [58] (Voir également l'annexe D).

Pierre Michel Adam a exposé oralement nos résultats à la conférence internationale NF04 (Near Field Optics) à Jerusalem en février 1997, conférence à laquelle j'ai assisté également. Les résultats que nous avons présentés sont obtenus en mode réflexion, l'origine optique des images de notre échantillon test constitué de plots d'aluminium (diamètre 200 nm, hauteur 20 nm, pas du réseau de 400 nm) fourni par le L2M de Bagneux (CNRS), ne fait pas de doute : le contraste important obtenu dépend de l'état de polarisation de la lumière incidente.

Le microscope fonctionne maintenant sur le principe de la sonde vibrante présentée figure 2.10 (a) et (b). Dans ce mode de fonctionnement, la régulation de la sonde s'effectue par l'intermédiaire du mode contact intermittent [59] (communément appelé *tapping mode*TM) de l'AFM. Dans ce mode particulier de l'AFM, la sonde vient périodiquement *taper* la surface de l'échantillon à une fréquence de l'ordre de 300 kHz très supérieure à la fréquence de balayage qui est de l'ordre du hertz. La pointe passe donc d'un régime de force répulsive en position basse à un régime de force attractive en position médiane ou haute. Avec notre système, la régulation s'effectue en choisissant comme consigne, l'amplitude de vibration du microlevier de l'AFM en champ libre, c'est à dire à grande distance de l'échantillon. Lorsque la sonde approche de la surface à analyser elle entre en interaction avec les forces atomiques de l'échantillon avec pour conséquence une diminution de cette amplitude. Pour maintenir cette amplitude constante le système de régulation agit sur la céramique piézoélectrique qui commande le mouvement vertical de l'échantillon permettant ainsi de remonter à la topographie. L'intérêt du mode contact intermittent de l'AFM est bien connu, il permet de s'affranchir des forces de friction lors

-
- [54] R. Bachelot, P. Gleyzes, and A. C. Boccarda, *Near-field optical microscope based on local perturbation of a diffraction spot*, *Opt. Lett.* (1995).
 - [58] P.-M. Adam, P. Royer, R. Laddada, and J.-L. Bijeon, *Polarization contrast with an apertureless near-field optical microscope*, *Ultramicroscopy* **71**(1-4) (1998) 327–31.
 - [59] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, *Surface Science* **290** (1993), no. 1-2 688 – 92.

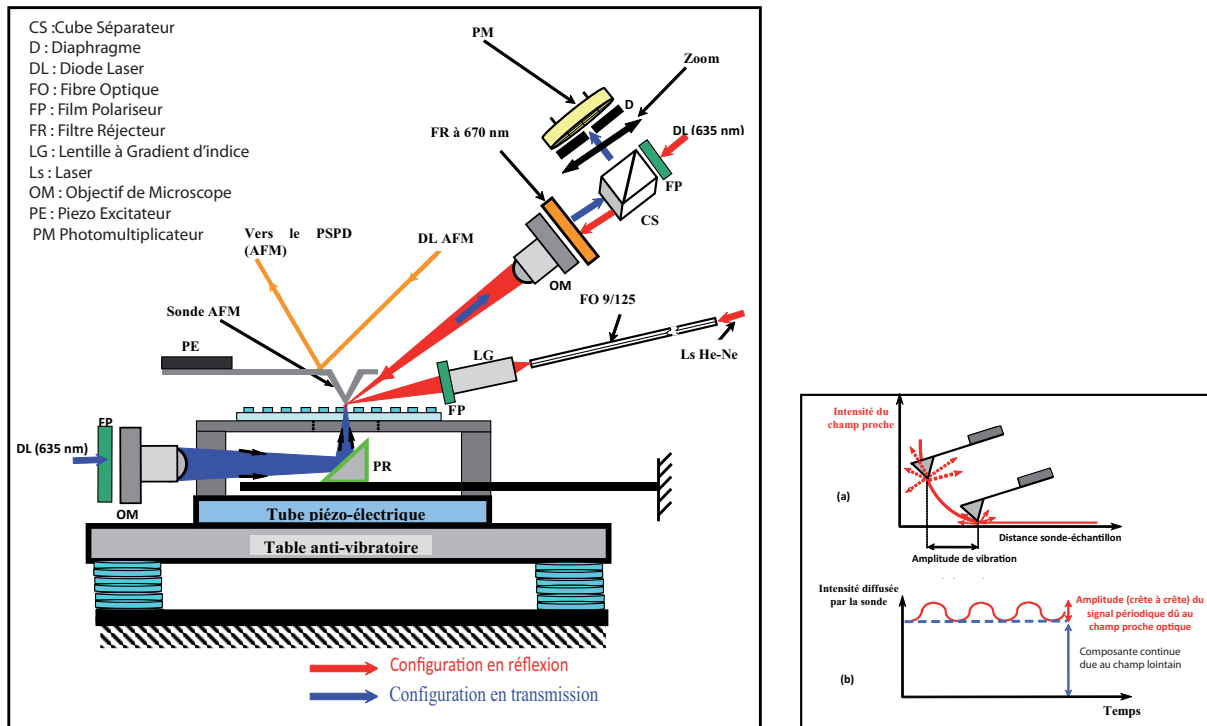


Figure 2.10 : Dispositif de microscope OCP à sonde sans ouverture du LNIO à la fin 1996 et principe de la discrimination du champ proche optique par une sonde AFM vibrante, (a) déplacement de la sonde dans le champ proche optique de l'échantillon (b) schéma très idéalisé du principe de la modulation du champ proche optique.

du balayage, la pointe étant en contact bref avec la surface de l'échantillon ; ceci évite de détériorer ce dernier si sa surface est fragile. Il permet également à la pointe de pénétrer la couche de polluant organique ou la couche d'eau présente en surface de l'échantillon, par un contrôle de l'énergie de vibration qui est fourni au microlevier par l'intermédiaire du dispositif excitateur (PE Fig. 2.10).

L'intérêt du mode contact intermittent pour le s-SNOM réside dans la capacité de la sonde à extraire une information d'OCP de la surface de l'échantillon, lorsque celui-ci est soumis à une excitation lumineuse. Cette information peut être de nature spectroscopique (Diffusion Rayleigh, Raman ou fluorescence) mais aussi de nature topographique, cette dernière offrant le moins d'intérêt. En première approximation, on peut expliquer comme suit la discrimination du champ proche vis à vis du champ lointain par le processus de vibration : le champ proche variant très fortement avec la distance à l'échantillon, la sonde diffuse un champ beaucoup plus intense dans sa position basse que dans sa position haute (Fig. 2.10 (a) et (b)). Par contre, la décroissance du champ lointain étant beaucoup plus lente que celle du champ proche, son intensité aura peu varié entre les positions haute et basse de la sonde pour une amplitude de vibration suffisante (typiquement comprise entre 50 et 150 nm). Si le signal issu de la sonde est détecté à la fréquence de vibration de la sonde grâce à une détection synchrone, il est alors possible de n'extraire que sa composante alternative, c'est à dire celle qui contient les informations associées à la diffusion du champ incident par la sonde. L'utilisation d'une détection synchrone permet l'extraction d'un signal utile noyé dans un bruit important. Pour cela, le signal utile est modulé à une fréquence de référence sur laquelle se cale la détection synchrone pour extraire ce signal. La détection synchrone délivre une tension de sortie continue proportionnelle à l'amplitude de la composante à la fréquence de référence du signal d'entrée.

L'interprétation des images s-SNOM [58] est d'évidence complexe. Dans le souci d'améliorer notre compréhension des processus responsables de la formation des images en champ proche, et d'en déterminer l'origine, nous avons tout d'abord voulu montrer la capacité de notre microscope à détecter un champ évanescent. Cette propriété est la caractéristique principale d'un SNOM. Pour cela, nous avons choisi de détecter un champ de référence dont les caractéristiques sont parfaitement connues : le champ évanescent de Fresnel (équation 2.2) généré par réflexion totale sur une surface plane. Nous nous sommes également intéressés aux effets de la vibration de la sonde sur les images optiques. Notre travail original pour un s-SNOM a fait l'objet d'une publication [60] que l'on trouvera en annexe D. Pour les aspects simulation, nous avons eu le concours d'un jeune stagiaire du DEA contrôle des systèmes de l'UTC, Geoffrey Viardot dont j'étais le responsable de stage et à qui je dois entre autres la découverte des logiciels de calculs scientifiques Mathlab et Scilab. Le milieu de la recherche permet un perpétuel échanges de connaissances, même si elles viennent de disciplines voisines et a priori sans interaction avec la nôtre. Nous avons sincèrement très apprécié son passage parmi nous et je souhaitais lui rendre hommage ici. Lors de cette étude, nous avons apporté une modification à la configuration

-
- [58] P.-M. Adam, P. Royer, R. Laddada, and J.-L. Bijeon, *Polarization contrast with an apertureless near-field optical microscope*, *Ultramicroscopy* **71**(1-4) (1998) 327–31.
 - [60] R. Laddada, S. Benrezzak, P.-M. Adam, G. Viardot, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Detection of an evanescent field scattered by silicon tips in an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Eur. Phys. J., Appl. Phys.* **6**(2) (1999) 171–8.

de la figure 2.10 en ajoutant un diaphragme à la sortie de l'objectif du microscope qui recueille le signal diffusé par l'extrémité de la pointe. Ce filtrage spatial classique permet de limiter la quantité de lumière issue du champ lointain atteignant le détecteur, dans le but d'être plus sensible à la collection du champ proche. La zone de collection autour de la pointe, avec ce dispositif de filtrage spatial à un diamètre de $10\ \mu\text{m}$. L'avantage du mode vibrant est sa capacité à augmenter le rapport signal sur bruit du dispositif expérimental, les deux avantages combinés filtrage spatial et mode vibrant nous ont permis la détection de l'onde de Fresnel relativement aisément, qualifiant ainsi notre dispositif. Lors de cette expérience, nous avons remplacé l'échantillon classique par un prisme de Dove que l'on a éclairé en réflexion totale à $633\ \text{nm}$, ce qui a permis la formation d'une onde de Fresnel à sa surface. Il suffisait ensuite de plonger l'extrémité de notre pointe vibrante AFM en silicium dans le spot de diffusion puis de recueillir en champ lointain le signal diffusé par la pointe, et ensuite de le démoduler à la fréquence de vibration de la sonde à l'aide d'une détection synchrone. Pour la partie simulation, nous avons introduit l'expression du déplacement $z(t)$ (équation 2.4) de la pointe AFM dans le champ évanescent de Fresnel, et surtout l'expression de la simulation de la détection synchrone (équation 2.6).

La distance pointe échantillon est donnée par :

$$z(t) = B + A \cos \omega t \quad (2.4)$$

Avec A l'amplitude de vibration de la sonde et B la hauteur moyenne de la sonde donnée par le mouvement du piezo en z , ω étant la fréquence de vibration de la sonde.

L'intensité de l'onde de Fresnel à la distance $z(t)$ de la surface du prisme est donnée par :

$$i(t) = I_0 \exp \frac{-2(B + A \cos \omega t)}{d_p} \quad (2.5)$$

Où d_p est la profondeur de pénétration donnée par l'équation 2.3, l'incidence dans notre expérience étant de 45° , d_p avoisine les $250\ \text{nm}$. On considère que $i(t)$ est le signal d'entrée de la détection synchrone. Cette dernière dans notre simulation est assimilée à un multiplicateur suivi d'un circuit filtrant passe-bas de constante de temps τ , le signal de sortie est donné par l'expression :

$$s(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t r(u) i(u) du \quad (2.6)$$

Où $r(u)$ est le signal de référence communément une fonction sinusoïdale du temps à la fréquence de référence ω de vibration de la sonde.

Nous venons de jeter les bases d'une théorie simple qui nous permettra dans le futur de simuler la détection synchrone quelque soit la technique de calcul du champ proche effectuée.

Lors de ces expériences nous avons montré que la détection des ondes évanescences est également possible lorsqu'on fait vibrer la sonde à différentes amplitudes. Cette vibration est très utile pour éliminer efficacement la lumière parasite issue du bruit de fond dans les expériences SNOM. Dans ce cas, nous avons vu que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les données théoriques résultant d'un modèle de détection synchrone.

Une réduction du signal détecté lors de la diminution de l'amplitude des vibrations est observée. Ce dernier point est confirmé par les calculs. Cela signifie que pour obtenir une optimisation du signal optique en mode contact intermittent de l'AFM, il faudra sans doute dégrader l'image AFM pour observer une bonne image optique.

Toutes ces expériences n'avaient qu'un seul but, celui de qualifier notre dispositif expérimental pour des expériences futures de spectroscopie en OCP (Spectroscopie Raman exaltée, Fluorescence et extinction).

Au terme de la thèse de Reda Laddada [31], nous possédons un dispositif expérimental s-SNOM (Fig. 2.10) tout à fait versatile qui permettait de travailler en mode réflexion et transmission [61, 62] avec diverses sources laser d'excitation lumineuse Helium-Neon, Argon ionisé. Les premiers essais de spectroscopie de fluorescence sur des sphères de latex dopées avec de la fluorescéine ont donné des résultats intéressants que je ne décris pas ici. Nous avons introduit une théorie simple qui permettait de rendre compte de la méthode de détection du signal optique par une démodulation synchrone à la vibration de la sonde.

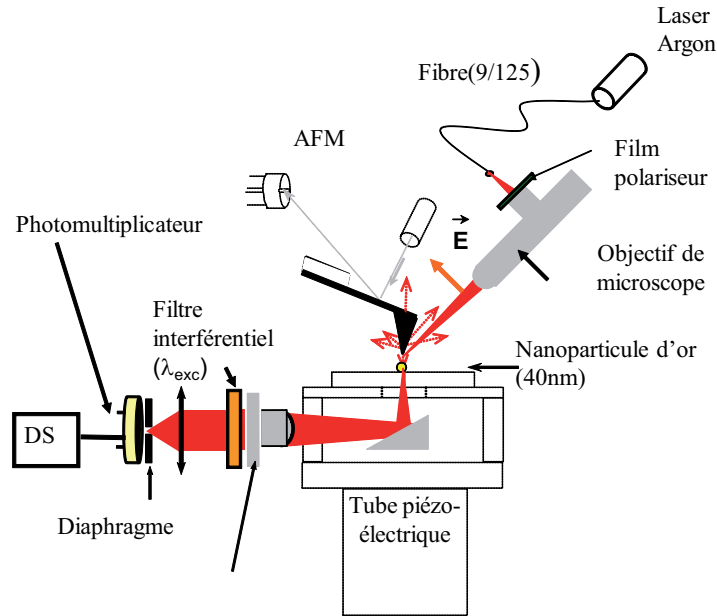


Figure 2.11 : Dispositif de microscopie OCP à sonde sans ouverture du LNIO pour l'observation de la résonance plasmon localisée d'une nanosphère métallique d'or isolée de diamètre 40 nm, la détection se fait en transmission, à l'aide d'un prisme placé sous l'échantillon constitué d'une lamelle de verre sur laquelle reposent les nanosphères.

- [31] R. Laddada, *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques*. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1999.
- [61] R. Laddada, P.-M. Adam, P. Royer, and J.-L. Bijeon, *Reflection and transmission imaging of nanostructures by an apertureless near-field optical microscope*, *Proceedings of the SPIE The International Society for Optical Engineering* **3098** (1997) 506–13.
- [62] R. Laddada, P.-M. Adam, P. Royer, and J.-L. Bijeon, *Apertureless near-field optical microscope in reflection and transmission modes*, *Optical Engineering* **37**(7) (1998) 2142–7.

Par la suite nous avons continué d'exploiter le dispositif expérimental mis au point pendant la thèse de Reda. Lors de la thèse de Sakina Benrezzak [32] commencée en octobre 1997, les résultats majeurs obtenus concernaient [63, 64] l'observation de la résonance localisée de plasmon de surface d'une particule d'or nanométrique de diamètre 40 nm à l'aide du s-SNOM. Pour cette dernière expérience c'est le dispositif de la figure 2.11 variante de celui de la figure 2.10 qui a été utilisé. Ici, la détection du signal champ proche diffusé par la sonde se faisait en transmission. Les images des nanoparticules d'or ont toutes été réalisées aux différentes longueurs d'onde d'un laser argon. La reproductibilité des résultats a été vérifiée et un changement de sonde AFM (toutes de type Silicium) n'affectait en rien ceux-ci.

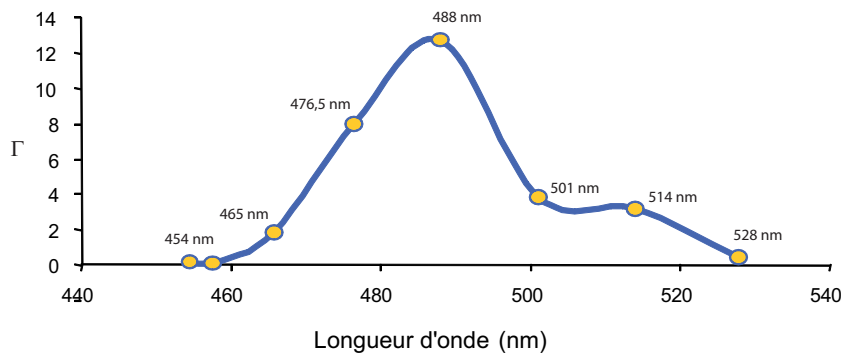


Figure 2.12 : Spectre champ proche de la résonance plasmon d'une nanosphère d'or obtenu à différentes longueurs d'onde d'un laser argon, Γ est le rapport du signal mesuré sur la particule au signal mesuré sur le substrat à une longueur d'onde donnée.

Le spectre de la figure 2.12 traduit les résultats obtenus. Ceci constitue le fondement des études futures que nous souhaitons mener sur les phénomènes d'exaltation en OCP et en particulier sur les possibilités de notre microscope à détecter un signal champ proche Raman, exalté par la résonance plasmon d'une particule métallique.

Dans le même temps, nous avons continué à nous intéresser à la modélisation du signal détecté par notre microscope s-SNOM. De façon à compléter de manière réaliste les calculs effectués pour la détection de l'onde de Fresnel, j'ai introduit une simulation du balayage qui tenait compte des effets de retard liés à la boucle de régulation de l'AFM dont le temps de réponse n'est évidemment pas instantané [65]. Ces effets de retard entraînent un phénomène d'artefact qui n'a été vérifié expérimentalement que récemment

-
- [32] S. Benrezzak, *Microscopie et Spectroscopie optique en champ proche appliquées à l'étude des plasmons localisés de surface*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2000.
 - [63] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Localized surface plasmons on nanometric gold particles observed with an apertureless scanning near-field optical microscope*, *J. Appl. Phys.* **88**(11) (2000) 6919–21.
 - [64] S. Benrezzak, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Observation of nanometric metallic particles with an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Surf. Sci.* **491**(1-2) (2001) 195–207.
 - [65] J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, S. Hudlet, and P. Royer, *Theoretical influence of the tip vibration and lock-in detection in the signal detected by an apertureless snom : both modes constant height and constant distance modes are investigated*, in *NFO6, 27-31, August 2000, TWENTE*, 2000.

par Laurent Billot [66]. Nous avons vu précédemment que notre modèle rendait compte également de la méthode de détection par démodulation synchrone. Des simulations plus complexes ont alors pu être effectuées [67] (voir l'annexe D) sur un réseau diélectrique de quartz. Les calculs champ proche s'appuient sur la méthode perturbative introduite par D. Van Labeke et D. Barchiesi [68]. Lors de ces essais théoriques nous nous sommes placés dans l'approximation dite de sonde passive, c'est à dire que nous avons considéré que l'intensité du signal diffusé par la pointe I_d est directement proportionnelle à celle I_c du champ présent à l'extrémité de la pointe en son absence. Dans nos calculs, tout se passe comme si la pointe était une sonde détectrice ponctuelle oscillante qui fournit directement un signal proportionnel au champ proche à l'entrée de la détection synchrone. Nous avons pu démontrer que le signal sortant de la détection synchrone contient les hautes fréquences spatiales du réseau. Celui ci ne peut pas être vu comme une simple différence entre les intensités des champs lors des positions extrêmes de la sonde (voir l'équation 2.4, $z = B - A$ et $z = B + A$). L'oscillation de la pointe peut par ailleurs conduire à des artefacts et par conséquent à des interprétations erronées. Nos résultats montrent également qu'en effectuant une démodulation à des fréquences harmoniques, les effets de bord sur le réseau sont de plus en plus renforcés, ce qui implique que l'extraction des hautes fréquences spatiales de l'échantillon soit améliorée.

Nous venons de voir que la limitation de notre simulation réside dans la non prise en compte dans le calcul champ proche de la présence de la sonde. Cette limitation a été levée grâce à une collaboration avec l'équipe de Jean Jacques Greffet du laboratoire EM2C de l'École Centrale de Paris [69]. Le calcul de champ proche a été effectué de manière plus rigoureuse en utilisant le principe de réciprocité et une méthode d'intégrale volumique, appliqués au cas de la détection d'une onde évanescente unique puis étendu à des champs plus complexes. Il a montré que l'amplitude du signal détecté dépend d'une manière non-linéaire de l'amplitude de modulation, et que la vibration verticale et également latérale joue le rôle d'un filtre spatial. Pour une onde évanescente unique de d_p donnée, il existe une valeur de l'amplitude de modulation pour laquelle l'amplitude du signal détecté est maximale. La vérification expérimentale de cette dernière constatation a été établie au LNIO par Wurtz et Bachelot [70]. La théorie rigoureuse confirme le fait que la discrimination du champ lointain par rapport au champ proche est bien meilleure lorsqu'on effectue la détection synchrone à des fréquences harmoniques de la fondamentale, avec cependant une diminution de l'intensité du signal. Les paramètres expérimentaux tels que l'ampli-

-
- [66] L. Billot, M. Lamy de la Chapelle, D. Barchiesi, S. H. Chang, S. K. Gray, J. A. Rogers, A. Bouhelier, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, G. P. Wiederrecht, R. Bachelot, and P. Royer, *Error signal artifact in apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **89**(2) (2006) 23105–1–3.
 - [67] P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, G. Viardot, and P. Royer, *Analysis of the influence of the tip vibration in the formation of images in apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Opt. Commun.* **174**(1-4) (2000) 91–8.
 - [68] D. Barchiesi and D. Van Labeke, *A perturbative diffraction theory of a multilayer system : applications to near-field optical microscopy snom and stom*, *Ultramicroscopy* **57** (1995) 196–203.
 - [69] J. N. Walford, J.-A. Porto, R. Carminati, J.-J. Greffet, P.-M. Adam, S. Hudlet, J.-L. Bijeon, A. Stashkevich, and P. Royer, *Influence of tip modulation on image formation in scanning near-field optical microscopy*, *J. Appl. Phys.* **89**(9) (2001) 5159–69.
 - [70] G. Wurtz, R. Bachelot, and P. Royer, *Imaging a gaalas laser diode in operation using apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Eur. Phys. J. AP* (1999).

tude de vibration de la pointe (A), la distance moyenne (B) de la sonde par rapport à la surface de l'échantillon et la fréquence de modulation (ω) jouent un rôle primordial dans l'interprétation des images OCP avec un s-SNOM. L'interprétation des images OCP a été ensuite l'objectif du groupe modélisation du LNIO, avec qui nous avons collaboré par la suite et pour ma part je me suis interrogé sur la définition d'un critère de résolution en s-SNOM dans un article que nous avons publié avec Dominique Barchiesi [71] (Voir annexe D).

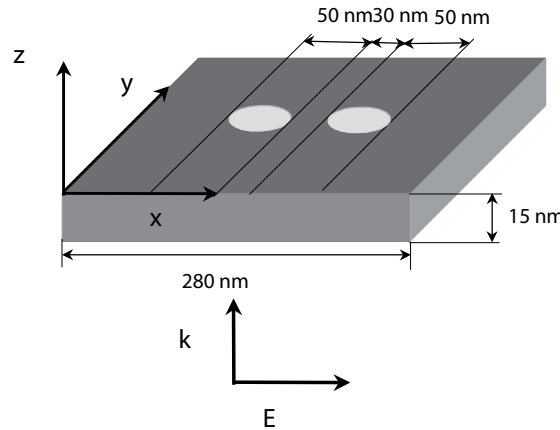


Figure 2.13 : Schéma de l'expérience simulée [71] et condition d'éclairage

La pointe utilisée dans le calcul étant diélectrique, l'approximation de la sonde passive pouvait être réaliste. Un calcul de champ proche avec la méthode perturbative nous a donné la répartition du champ au dessus de structures métalliques (chrome) constituées de deux trous très proches l'un de l'autre et illuminés sous incidence normale (Fig 2.13). Nous avons bien entendu utilisé la simulation réaliste de la détection synchrone.

Ces calculs ont défini un critère C permettant d'analyser la résolution autour des trous. Le critère C caractérise l'exaltation du signal champ proche démodulé. Il suit deux règles en fonction principalement des fréquences de démodulation : lorsque C tend vers 1, cela signifie que la détection du champ proche est exaltée, la pointe agit alors comme un détecteur de champ proche résultant en une cartographie de la répartition de champ au-dessus de l'échantillon. Lorsque C tend vers 0, c'est la détection des hautes fréquences spatiales de l'échantillon qui est renforcée, en faveur de la détection des détails topographiques. Le critère C pourrait être appliqué à l'ensemble des images obtenues avec un s-SNOM. La figure 2.14, présente les images théoriques permettant le calcul de $C = (L1 - L2)/(L1 + L2)$, où $L1$ est l'intensité mesurée sur le bord externe du trou, alors que $L2$ est l'intensité mesurée sur le bord interne du trou pris sur une coupe centrale suivant la direction X .

Ces derniers résultats ont provisoirement mis fin à mon implication directe dans les simulations en OCP ; l'équipe de théoriciens modélisateurs ayant été créée pour développer ce projet théorique d'interprétation des images champ proche au sein du LNIO.

[71] J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, D. Barchiesi, and P. Royer, *Definition of a simple resolution criterion in an apertureless scanning near-field optical microscope (a-snom) : contribution of the tip vibration and lock-in detection*, *Eur. Phys. J., Appl. Phys.* **26**(1) (2004) 45–52.

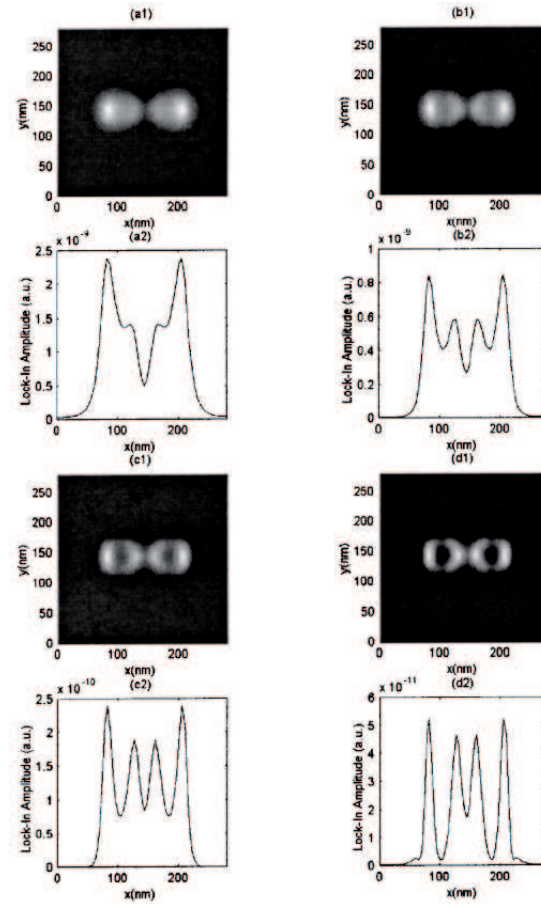


Figure 2.14 : Images correspondant à l'amplitude de la détection synchrone de trous circulaires, obtenues pour une amplitude de vibration $A = 10$ nm et différentes fréquences de démodulation (a1) ω , (b1) 2ω , (c1) 3ω et (d1) 4ω ; (a2), (b2), (c2) et (d2) sont les coupes centrales respectives servant au calcul de C .

L'approche que nous avons suivie à partir de modèles simples, a bien entendu servi de base pour des calculs plus complexes par des méthodes numériques de type FDTD (Finite Difference Time Domain) et FEM (Finite element method). Ces méthodes peuvent prendre en compte les phénomènes de diffusions multiples entre la sonde et l'échantillon, ainsi que la nature de la sonde. Mais il faut noter que la méthode permettant de comprendre tous les processus intimes mis en jeux dans l'imagerie s-SNOM, n'existe toujours pas aujourd'hui.

L'arrivée de Séverine Diziaïn en thèse [30] sous la direction de Pierre-Michel Adam en octobre 2000 allait poser de nouveaux problèmes d'instrumentation sur lesquels j'allais devoir m'impliquer. Le projet scientifique sur lequel nous nous étions lancés Pierre-Michel et moi-même était de montrer la faisabilité d'observation de fluorescence d'échantillons biologiques par s-SNOM. Pour mener à bien ce projet, une collaboration avec Patrick Chaton du CEA LETI a été engagée dans le but d'observer en OCP des biopuces à ADN. Le but ultime du projet est d'être à même d'analyser le signal de fluorescence émis par les différentes unités d'hybridation de l'ADN sur une biopuce. La haute résolution spatiale du s-SNOM doit permettre de cartographier la fluorescence d'une unité particulière et de ce fait, aider à la compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'origine des caractéristiques des spectres de fluorescence. Le démarrage de la thèse de Séverine a coïncidé avec l'acquisition d'un laser impulsif (femtoseconde), avec une accordabilité spectrale de 250 nm à 2 μ m. La nécessité d'accorder la longueur d'onde du laser à la bande d'absorption de la molécule étudiée ou à la longueur d'onde d'excitation du plasmon de surface d'un nano-objet métallique, a orienté notre choix vers ce type de laser. Nous avons suivi une formation spécifique constituée de plusieurs stages et écoles, dont on trouvera les intitulés dans la notice détaillée constituant la partie I de ce mémoire. L'accordabilité n'était pas le seul avantage de cette chaîne laser, les processus non-linéaires (par exemple la génération d'un continuum de lumière blanche que l'on rencontrera dans le chapitre 3), l'absorption à deux ou trois photons peuvent être générés en mode femtoseconde grâce à la forte puissance crête des impulsions. L'étude de la dynamique de la fluorescence des molécules en raison du caractère ultrabref des impulsions peut également être envisagée. Le choix de cette chaîne laser nous a valu à Pierre-Michel et à moi-même de nombreuses heures de travail ainsi qu'un déplacement outre Rhin.

Pour en revenir à la thèse de Séverine, nous savons que la plupart des s-SNOM développés pour étudier des échantillons fluorescents le sont dans une configuration en transmission, nous avons nous-même quelque expérience dans le domaine avec des résultats obtenus sur des centres colorés lors de la thèse de Sakina Benrezzak [72]. L'étude d'échantillons opaques n'est évidemment pas possible dans une telle configuration. L'un des objectifs de l'équipe comme nous l'avons énoncé ci-dessus, est d'étudier localement, dans le cadre d'une collaboration avec P. Chaton et P. Barritault du LETI (Laboratoire d'Électronique de Technologie de l'Information du CEA de Grenoble), l'émission de fluorescence de bio-

-
- [30] S. Diziaïn, *Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique : configuration en réflexion avec sonde sans ouverture*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.
- [72] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J.-L. Bijeon, P. Royer, S. Guy, B. Jacquier, P. Moretti, R.-M. Montereali, M. Piccinini, F. Menchini, F. Somma, C. Seassal, and H. Rigneault, *Fluorescence imaging of submicrometric lattices of colour centres in lif by an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Optics Express* (2001).

puces à ADN déposées sur des substrats en silicium. Dans cette perspective, il a fallu développer un microscope optique en champ proche à sonde diffusante dans une configuration de réflexion. Il a été nécessaire de modifier la configuration expérimentale de la figure 2.10, en introduisant pour des raisons d'encombrement une détection par rétrodiffusion du signal de fluorescence. Le schéma de principe de l'expérience utilisée est donné figure 2.15.

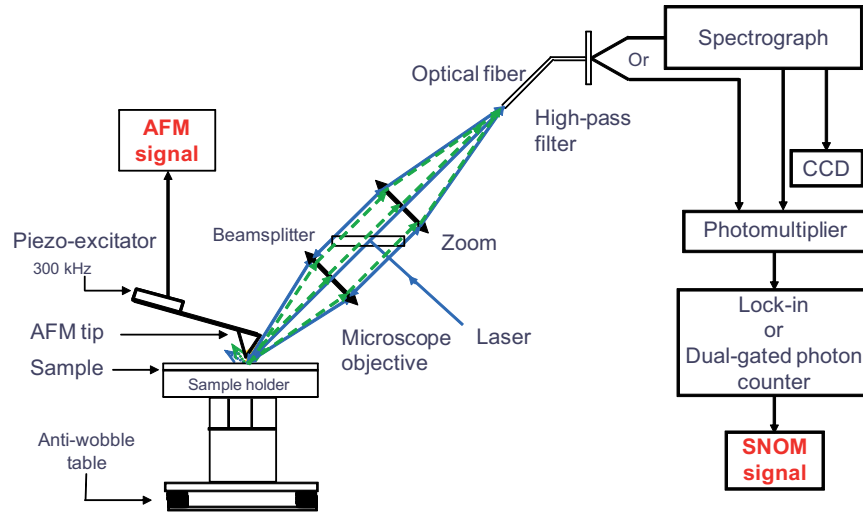


Figure 2.15 : Schéma de principe du s-SNOM en rétrodiffusion pour des mesures de fluorescence sur échantillons opaques, projet biopuce à ADN

Dans cette configuration, les systèmes d'éclairage et de détection sont positionnés au-dessus de la tête du microscope à forces atomiques. Le microscope CP dont est équipé le banc expérimental, n'est pas suffisamment ouvert pour permettre l'utilisation de deux objectifs de microscope à grande distance de travail, l'un pour l'illumination, l'autre pour la collection. C'est pourquoi la configuration en rétrodiffusion s'est avérée nécessaire. Le même objectif est utilisé à la fois pour l'illumination et pour la collection. Une lame séparatrice 50/50 (beamsplitter) positionnée derrière cet objectif faisant un angle de 45° par rapport à l'axe optique de l'objectif engendre deux voies optiques différentes : l'une, sur le côté, pour l'illumination, l'autre, dirigée vers l'ultra-zoom, pour la collection. L'angle de détection et d'illumination est de 30° par rapport à la normale de l'échantillon. Pour coupler le microscope au spectromètre, le signal optique récolté par le même système (objectif + ultra-zoom) est collecté par une fibre optique qui assure le lien entre le microscope et le spectromètre. Cette fibre optique est conjuguée optiquement avec la surface de l'échantillon sous la pointe. Son diamètre de cœur est adapté au grandissement de l'ultra-zoom afin de sélectionner une zone de taille choisie au niveau de l'échantillon. Cette configuration est de type confocale et s'apparente à celle utilisée pour ce type de microscopie. Le cœur de la fibre joue le rôle du trou confocal. Comme pour toute détection de fluorescence, un filtre passe haut chargé d'éliminer la longueur d'onde d'excitation est positionné avant l'analyse par le spectromètre ou au choix en mode imagerie, directement par le photomultiplicateur.

Outre la méthode de détection par démodulation synchrone que nous avons déjà rencontrée, nous avons développé sur ce banc expérimental une méthode originale qui peut s'appliquer par exemple, à la mesure de spectre de fluorescence champ-proche d'une sphère de latex dopée de fluorophore. Dans ce cas, le niveau de signal est tellement faible que la méthode classique par démodulation synchrone ne peut extraire le signal champ proche. Nous avons donc mis au point une technique de détection synchrone [73] par comptage de photons appliquée au s-SNOM. La discrimination du champ proche par rapport au champ lointain se fait toujours grâce à la vibration de la sonde. Lorsque la sonde se trouve en position basse et donc en contact avec l'échantillon, elle diffuse à la fois le champ proche et le champ lointain de l'échantillon. Lorsqu'elle se trouve en position haute, elle ne diffuse que du champ lointain. Cette constatation provient du fait que le champ proche au dessus de l'échantillon, est un champ à décroissance exponentielle et donc à fort gradient en comparaison du champ lointain. La technique de comptage de photon intervient donc à ce niveau, on compte les photons pendant des intervalles de temps courts, dépendants de la fréquence de vibration, lors des deux positions extrêmes de la sonde. Notre compteur de photons possédant deux compteurs A et B, nous avons affecté le compteur A au comptage lors de la position haute et le compteur B est chargé de compter lors de la position basse de la pointe. À chaque compteur est attribué le même temps de comptage. L'intensité du signal champ proche I_{cp} est finalement obtenue par :

$$I_{cp} = I(B) - I(A) \quad (2.7)$$

Où $I(B)$ est l'intensité mesurée par le compteur B correspondant au champ lointain et au champ proche, alors que $I(A)$ correspond à l'intensité mesurée par le compteur A et exclusivement au champ lointain. La figure 2.16 décrit ce principe de mesure, nous avons validé le fonctionnement de notre dispositif de mesure avec le montage de la figure 2.15 dans une publication [74], que l'on retrouve également en annexe D, très complète dans la description expérimentale et l'analyse des signaux.

En faisant de l'imagerie de diffusion Rayleigh sur des sphères de latex de 100 nm de diamètre dopées de fluorophore, et en effectuant une comparaison systématique avec la méthode classique à détection synchrone, nous avons confirmé que lorsque le signal champ proche est suffisamment important (ensemble de nanosphères proches ou jointives) la méthode classique permet d'extraire une information champ proche d'autant meilleure que l'on démodule à des harmoniques plus élevées. Par contre, dans le cas de la nanosphère isolée, la discrimination par la méthode du comptage de photons devient obligatoire étant donné la faiblesse des signaux. Elle donne d'excellents résultats, malheureusement avec des temps d'acquisition très lents en mode imagerie. Un autre avantage de la méthode de comptage de photons est la possibilité de faire une mesure de la décroissance locale du champ proche et donc du confinement sans avoir recours au dispositif piézoélectrique

-
- [73] G. A. Lessard, T. J. Yang, P. Barritault, and S. R. Quake, *Scanning apertureless fluorescence microscope [3607-29], Proceedings-Spie The International Society For Optical America* (1999).
 - [74] S. Diziain, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, M. Lamy de la Chapelle, B. Thomas, R. Deturche, and P. Royer, *Near-field reflection backscattering apertureless optical microscopy : Application to spectroscopy experiments on opaque samples, comparison between lock-in and digital photon counting detection techniques, Ultramicroscopy* **107** (2007), no. 1 16 – 24.

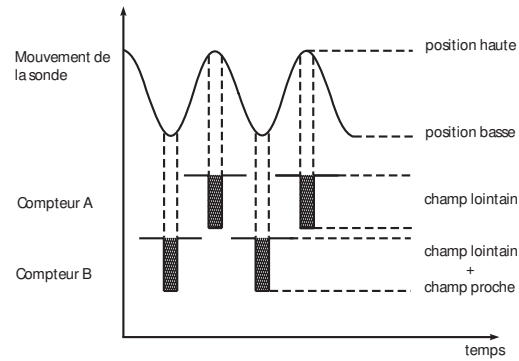


Figure 2.16 : Schéma de principe du comptage de photon appliqué à la détection du champ proche

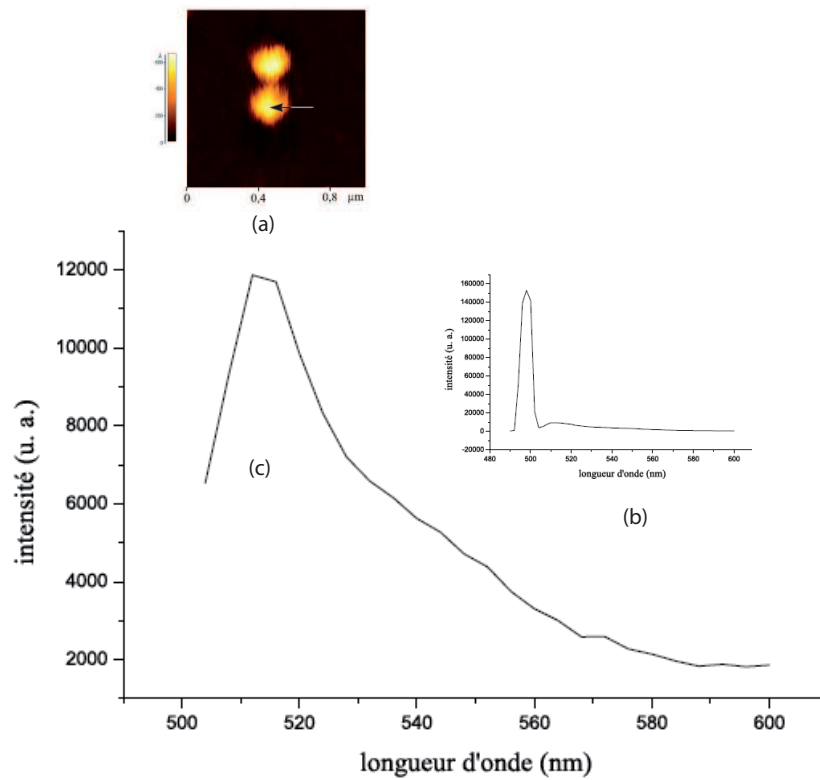


Figure 2.17 : Spectre d'émission de fluorescence d'une sphère de latex dopée bodipy-fl (absorption centrée à 500 nm, émission centrée à 520 nm), la pointe s-SNOM vibre au dessus de la nanosphère repérée par la flèche, (a) topographie, (b) spectre complet, (c) spectre d'émission, temps d'acquisition du spectre 1,5 min.

de déplacement en z de l'AFM. Cette procédure s'avère en effet souvent destructive pour l'échantillon et la pointe. Une publication de Séverine [75] est consacrée à cet aspect intéressant de ce type de détection qui doit être réservée à la détection de signaux faibles.

Il faut donc réserver cette méthode, à l'acquisition de spectres localisés, tels ceux que l'on rencontre dans la fluorescence de nanosphère isolée dopée. Je présente figure 2.17, ce résultat remarquable non-publié de la thèse de Séverine [30] car il démontre l'intérêt du s-SNOM par rapport à la microscopie confocale. En effet le spectre obtenu autour de cette nanosphère dopée provient effectivement de celle-ci. Le microscope confocal en raison de la proximité des deux nanosphères et du critère de Rayleigh, n'aurait vu lui qu'une seule particule.

2.4 Conclusion

Ce chapitre s'achève sur ma dernière grande implication en instrumentation sur les microscopes à sonde sans ouverture s-SNOM. J'ai essayé de retracer ici tous les aspects instrumentation et traitement du signal en OCP qui ont jalonné mon parcours scientifique à travers des expériences aussi variées qu'un transfert de technologie pour le PSTM, la création du laboratoire LNIO avec la thématique principale et le choix du projet scientifique initial, sa montée en puissance avec l'acquisition de matériels lourds et certains choix technologiques. Enfin l'instrumentation proprement dite et les développements expérimentaux au travers des différentes thèses que j'ai coencadrées toujours avec mon complice des débuts Pierre-Michel. Au fil de ces lignes, je me suis bien entendu plus attaché à la description de l'instrument qu'aux applications réelles que nous souhaitions développer, ce sont elles qui vont faire l'objet du prochain chapitre en ouvrant l'optique de champ proche vers une thématique plus générale intitulée nanospectroscopie.

-
- [75] S. Diziain, J. Grand, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Characterization of strong electromagnetic field confinement on gold nanostructures by apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Opt. Lett.* **32** (2007), no. 6 620 – 622.
- [30] S. Diziain, *Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique : configuration en réflexion avec sonde sans ouverture*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.

Chapitre 3

De l'optique de champ proche vers la nanospectroscopie

Sommaire

3.1	Introduction	73
3.2	Plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques lithographiées	75
3.2.1	Études préparatoires sur les substrats métalliques SERS actifs	75
3.2.2	Les premiers pas vers la nanospectroscopie	78
3.3	Plasmons localisés et capteurs biologiques et chimiques .	85
3.3.1	Support physique du nanocapteur	88
3.3.2	Modélisation du nanocapteur	89
3.3.3	Résultats en biologie : couples biotine/SA, biotine/anti-biotine	93
3.3.4	Résultats en chimie : alcanethiols et polyélectrolytes	97
3.3.5	Résultats en OCP	99
3.4	Conclusion	100

3.1 Introduction

Dès la création du LNIO et du projet spectroscopie en champ proche, nous avons défini en commun deux objectifs :

- La fluorescence appliquée à la biologie ;
- La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS).

Au terme de la thèse de Reda Laddada [31], la fluorescence avait déjà été abordée en mode imagerie s-SNOM sur des billes de polystyrène de 100 nm de diamètre dopées avec de la fluorescéine. Les études ont continué avec la thèse de Sakina Benrezzak et un

[31] R. Laddada, *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques*. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1999.

échantillon constitué de centres colorés [72] toujours en mode imagerie. La complexité de la configuration rétrodiffusion s-SNOM a été vue par Séverine Diziain qui a introduit un autre mode de détection par comptage de photons pour des nanosphères dopées avec du bodipy-fl [30], cette fois-ci principalement en mode spectroscopique. La thématique fluorescence en champ proche a donc été amplement traitée, bien que tous les projets n'aient pas complètement aboutis. Je pense en particulier au projet biopuce, cette thématique de recherche continue par l'étude des interactions champ proche entre particules métalliques et fluorophores (effets d'inhibition et d'exaltation).

La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), sujet que nous avons décrit au chapitre 1 dans le cadre d'expériences en champ lointain, est une méthode analytique puissante, très intéressante à étudier en champ proche pour l'investigation de molécules adsorbées sur des surfaces rugueuses de métaux nobles. On espère dans ce cas, en combinant un microspectromètre Raman récemment acquis (printemps 2000) et un s-SNOM, améliorer la résolution des spectres obtenus en SERS et plus fondamentalement accéder à la compréhension des phénomènes d'exaltation de champ. Il s'agit également d'utiliser les potentialités modernes de lithographie pour réaliser des substrats performants pour le SERS. Ce sont les actions de recherche que nous avons consacrées à ce projet que je me propose de présenter ici. Dans un premier temps, je décris les actions préparatoires effectuées lors de stages de DEA, puis je m'intéresse aux travers des travaux de thèse [16] de Johan Grand, aux plasmons de surface sur nanoparticules métalliques lithographiées et leurs propriétés optiques. Je termine ce chapitre par l'illustration d'un projet utilisant les propriétés des plasmons de surface localisés sur ce même type de particules pour les appliquer à des nanocapteurs biochimiques. Ce dernier projet trouve son illustration dans un brevet [76] conjoint avec le CEA-LETI et ses développements et études de faisabilité à travers la thèse [77] de Grégory Barbillon.

-
- [72] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J.-L. Bijeon, P. Royer, S. Guy, B. Jacquier, P. Moretti, R.-M. Montereali, M. Piccinini, F. Menchini, F. Somma, C. Seassal, and H. Rigneault, *Fluorescence imaging of submicrometric lattices of colour centres in lif by an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Optics Express* (2001).
 - [16] J. Grand, *Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.
 - [76] P. Chaton, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, and P. Royer, "Microsensors and nanosensors for chemical and biological species with surface plasmons." Patent number WO2005033335, july, 2005.
 - [77] G. Barbillon, *Étude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2007.

3.2 Plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques lithographiées

3.2.1 Études préparatoires sur les substrats métalliques SERS actifs

De manière à préparer les premières expérimentations nous avons choisi avec Pierre-Michel Adam, de proposer à deux stagiaires Francis Catan et Johan Grand du DEA Méthodes Physiques d'Analyse et d'Instrumentation (MPAI) de l'Université de Reims, de se consacrer à une étude de substrats SERS actifs. Nous leur avons demandé de déterminer et d'élaborer les substrats SERS les plus performants pour espérer rendre le signal détectable avec un s-SNOM couplé au spectromètre Raman. Ils ont respectivement étudié deux types de substrats :

- des îlots métalliques obtenus par recuit de couches minces comme j'en avais la pratique lors de ma thèse ;
- des réseaux de particules de tailles et de formes contrôlées, réalisés par techniques lithographiques.

Sur le premier type d'échantillon Francis Catan a réalisé un substrat constitué d'îlots d'argent, obtenus après recuit à 220 °C pendant une minute, d'une couche évaporée de 4 nm de métal. La couche est semblable à celle de la figure 1.4. Le spectre de transmittance nous donne la position de la résonance plasmon à 450 nm. Le calcul d'exaltation SERS s'est effectué en prenant comme molécule test l'acide benzoïque (voir chapitre 1). L'excitation est à 633 nm, le calcul est donc hors résonance plasmon, et l'on ramène les spectres à la même puissance incidente et au même nombre de molécules entre le spectre SERS et le spectre conventionnel pour la raie 1002 cm^{-1} . Francis Catan a trouvé une exaltation de $\sim 10^6$ en cohérence avec les résultats présentés chapitre 1 pour des oblates hors résonance. Afin d'évaluer l'atténuation du signal Raman classique lors d'une détection s-SNOM, on suppose que l'extrémité de la sonde AFM du s-SNOM est sphérique de rayon 10 nm, que toute la puissance du laser incident est diffusée par la demi-surface de la sphère équivalente, que la sonde est passive, que la surface du spot laser illuminant la surface est de $3,14 \times 10^8 \text{ nm}^2$ (ce qui correspond à un diamètre de 20 μm). Le rapport des surfaces nous donne une atténuation de 5×10^5 . Les facteurs d'atténuation et d'exaltation sont donc du même ordre de grandeur. Francis en a donc conclu qu'il était possible, via nos approximations, sur ce type de substrat, d'obtenir un signal Raman avec une détection local de type s-SNOM. Bien que grossière cette approximation nous permettait d'espérer détecter ce signal, du moins en mode spectroscopique.

Sur le second type d'échantillon, Johan Grand a utilisé une nouvelle méthode au laboratoire, pour réaliser des réseaux de particules, la lithographie par faisceau d'électrons (Electron Beam Lithography, EBL).

Nous avons fait l'acquisition en juin 1997 d'un microscope électronique à balayage. Quelque temps après son arrivée et ayant constaté notre dépendance vis à vis des échantillons tests pour le champ proche, j'ai démarché avec Régis Déturche les sociétés permettant de réaliser ce type de lithographie. La première en Europe étant la société Raith, nous avons rencontré des utilisateurs satisfaits lors de démonstrations ; malheureusement

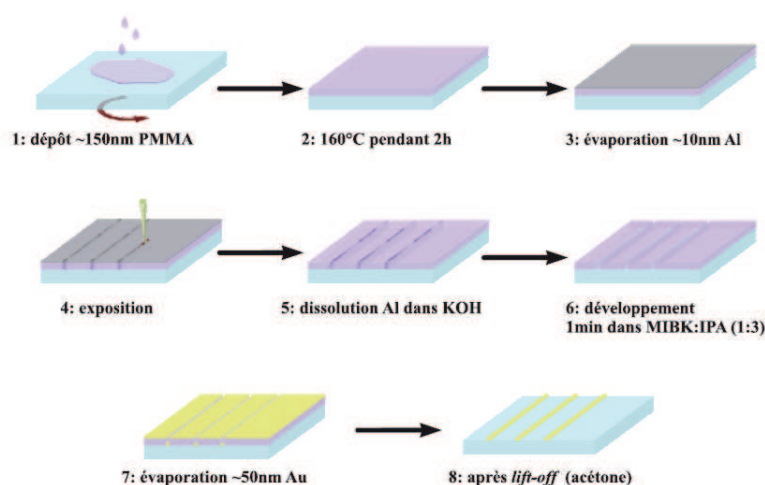


Figure 3.1 : Schéma de principe de la lithographie par faisceau d'électrons (EBL)

le coût de ces équipements dépassait notre budget. C'est alors, par l'intermédiaire de collègues du L2M Bagneux, que j'ai eu connaissance de J. C. Nabity aux États Unis, cette société commercialise un système (Nanometer Pattern Generation System, NPGS) clef en main qui s'interface très facilement avec un grand nombre de microscopes électroniques. J'ai donc proposé l'achat de ce dispositif en mai 1998. J'ai fait également l'acquisition d'un système de "blanking" sur la colonne du microscope, dispositif qui permet un escamotage de faisceau ultra-rapide, très utilisé en EBL. Alors que je n'étais pas spécialiste du domaine, je remercie Pascal Royer de m'avoir donné l'opportunité de cette opération, car elle a été grandement profitable au laboratoire, en le rendant plus autonome pour la réalisation d'échantillons nanométriques. Le choix technologique effectué à cette époque a été primordial pour la suite des travaux de recherche au LNIO. Néanmoins le mérite du développement des techniques de lithographies revient à Gilles Léron del qui à son arrivée en septembre 2000 au sein du laboratoire et grâce à ses compétences, a organisé cette activité qui constitue, depuis son renforcement par un Ingénieur Sergei Kostcheev en 2001, un axe transversal du laboratoire appelé nanofabrication. Le stage de DEA de Johan a donc été l'occasion de tester cette technologie, pour la réalisation de substrats SERS performants. Après des essais prometteurs, une autre technique, la NSL (Nano Sphere Lithography) [28] bien que économiquement intéressante engendra un certain nombre de problèmes. Notons en particulier la difficulté rencontrée dans le repérage optique des zones actives ; ce qui induit d'une part un endommagement des sondes AFM lors de la recherche par tâtonnements des zones intéressantes, et d'autre part une disparité dans la qualité des spectres d'extinction obtenus. Ce dernier effet étant probablement dû à des phénomènes de dislocation dans la répartition du masquage des nanosphères de téflon qui créent après évaporation du métal, des zones amalgamées. La technologie EBL quant à elle, a permis la réalisation de réseaux de particules d'or, parfaitement visibles et sélectionnables en micro-

[28] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography : A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, *J. Vac. Sci. Technol. A* (1995).

scopie classique. Elle a montré la possibilité d'accorder la résonance plasmons des réseaux de particules métalliques, en jouant sur le pas du réseau et la taille des particules, sur un large spectre. Notre objectif est de faire correspondre la résonance, à la longueur d'onde de 633 nm, qui est celle du laser HeNe qui est intégré dans notre microspectromètre Raman. Nous souhaitons également coupler le microspectromètre Raman à un dispositif s-SNOM. Pour ce faire et pour des raisons d'encombrement, il faut placer la tête AFM sous l'objectif Cassegrain à grande distance frontale (>45 mm) qui équipe le microspectromètre Raman (Fig 3.2).

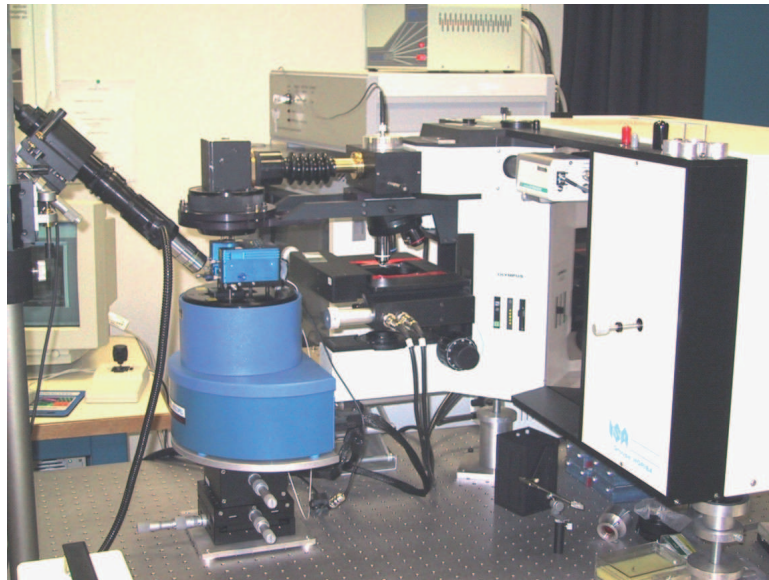


Figure 3.2 : *Cliché de l'expérience de SERS s-SNOM telle que nous l'espérons.*

En modifiant la tête AFM, il nous est possible d'utiliser un diapason pour faire vibrer la sonde sur le même mode de fonctionnement que les dispositifs à force de cisaillement, mais cette fois-ci en utilisant la vibration verticale. Le diapason offre l'avantage de permettre une détection non optique de la distance-sonde échantillon. Le mode classique de régulation de l'AFM par diode laser (670 nm) s'avère être un handicap trop important pour la détection de signaux Raman qui sont faibles intrinsèquement. C'est le sujet de thèse [16] que nous avons proposé à Johan. Suite à sa brillante réussite au DEA, celui-ci a accepté de travailler sur ce sujet avec Pierre-Michel et moi-même comme co-directeurs. Le travail de recherche que je me propose de décrire ci-après à travers les différentes publications qui l'ont émaillé, constitue en grande partie la thèse de Johan. Au cours de cette thèse un troisième enseignant-chercheur a rejoint notre petite équipe en septembre 2001 ; il s'agit de Marc Lamy de La Chapelle. Ce jeune maître de conférences est un spécialiste de la spectroscopie Raman, appliquée en particulier à l'étude des nanotubes de carbone. Il s'est tout naturellement impliqué dans les travaux de Johan, principalement sur les aspects Raman et l'interprétation des spectres.

[16] J. Grand, *Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.

3.2.2 Les premiers pas vers la nanospectroscopie

Nous avons énoncé lors du chapitre 1, les propriétés principales des plasmons de surface, en particulier l'extrême sensibilité des plasmons de surface localisés à la forme et à la taille des nanoparticules ainsi qu'à leur environnement (présence d'autres nanoparticules, molécules adsorbées, sonde SNOM). Par conséquent l'utilisation d'une technique de fabrication, la lithographie électronique, permettant d'obtenir des nanostructures de géométrie bien définies et reproductibles est d'un très grand intérêt. Nous pouvons caractériser les nanoparticules métalliques physiquement, par microscopie à force atomique (AFM) ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB) pour connaître leurs dimensions et optiquement par spectroscopie d'extinction pour déterminer la position spectrale de la résonance de plasmons de surface localisés. Les résultats expérimentaux obtenus, confirmés par des simulations FDTD (Finite Difference Time Domain), ont montré l'importance de la forme des particules sur leurs propriétés optiques. Parmi les résultats intéressants notons que :

- Nous avons pu montrer que la maîtrise de la reproductibilité de la taille et de la forme des particules permet d'obtenir des pics de résonance plasmon plus fins et donc corrélativement des exaltations de champ plus importantes. La présence ou non d'un réseau ordonné de particules n'influence pas de manière notable la largeur de la résonance comme on peut le constater sur la figure 3.3 tirée de la thèse de Johan Grand [16], non publiée ;
- à l'inverse une répartition de tailles aléatoires dans un réseau de plots d'or conduit à un élargissement du pic de résonance (résultat non présenté ici) ;
- la sensibilité de l'effet de forme sur le décalage spectral des résonances plasmons est d'autant plus importante que la nanoparticule est asymétrique. Ainsi, lorsque le grand axe de structures ellipsoïdales est changé, une plus grande accordabilité spectrale est obtenue comparativement à une variation, dans les mêmes proportions, du grand axe de particules sphéroïdales aplaties ou allongées, tous ces résultats sont regroupés dans un article de synthèse [78] (voir également annexe E). La figure 3.4 présente un ensemble de spectres d'extinction obtenus pour des ellipsoïdes d'or sur substrats de verre, de rapport d'axes différents.

La géométrie complète des nanoparticules doit être déterminée pour décrire précisément les résonances de plasmons localisés. La théorie FDTD, implémentée au LNIO par Alexandre Vial pour nos problématiques particulières, est une modélisation bien adaptée. Lorsque les 3 axes de l'ellipsoïde sont bien connus, on peut les déterminer de manière précise à l'aide des méthodes d'imageries MEB et AFM ; la méthode FDTD permet un calcul en très bonne concordance avec les mesures de spectres d'extinction expérimentaux. De ce fait, elle peut devenir prédictive par rapport à un besoin de résonance dans une gamme spectrale donnée, la lithographie par faisceau d'électrons étant, quant à elle, une méthode parfaitement reproductible. Johan Grand a continué ses investigations pour le

-
- [16] J. Grand, *Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d'extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.
- [78] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev, and P. Royer, *Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles : Experiments and theory, Plasmonics* **1** (2006) 135–140.

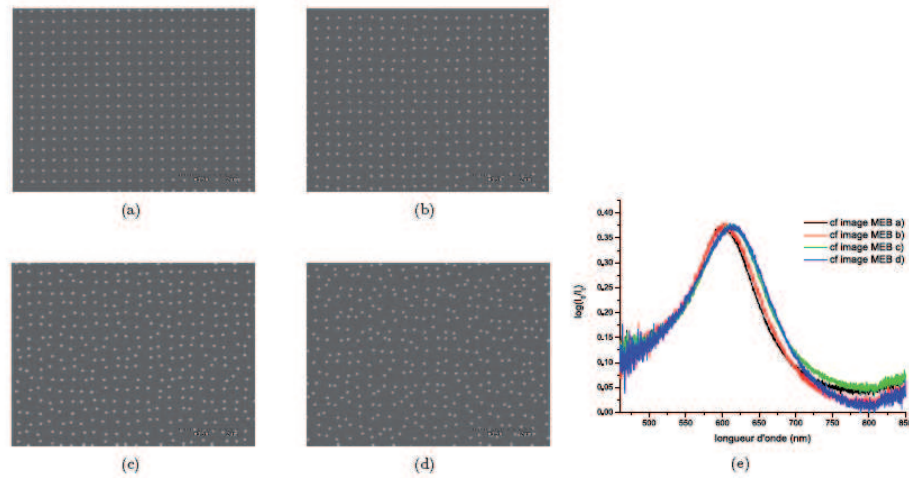


Figure 3.3 : Réseaux de plots d'or, de diamètre 100 nm, hauteur 70 nm et de pas 300 nm, progressivement désordonnés (b) à (d), (e) spectres d'extinction correspondants sous incidence normale et en lumière non-polarisée.

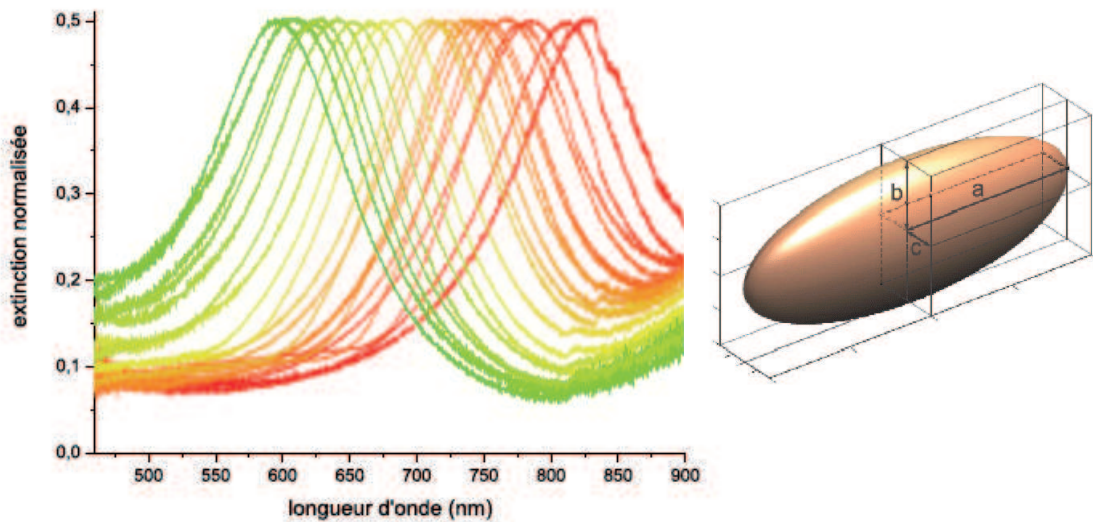


Figure 3.4 : Spectres d'extinction d'ellipsoïdes d'or normalisés de rapports d'axe a/c différents, la hauteur $2b$ est maintenue constante à 50 nm. En insert schéma d'un ellipsoïde ($a \neq b \neq c$).

même type d'échantillons constitués cette fois-ci d'ellipsoïdes d'argent, dont la hauteur $2b$ a été maintenue fixe et le petit axe $2c$ également. Seule a varié la longueur du grand axe $L = 2a$. Dès que $L > 200$ nm, on commence à voir apparaître des modes de résonances multipolaires dans les spectres d'extinction (Figure 3.5, résultats non publiés). Ces modes ont été intensivement étudiés par Krenn [79] et ils ont été exploités en SERS par Laurent [80] et Billot [81]. Le dernier papier qui correspond à une partie du travail de thèse de Laurent Billot, montre que l'exaltation Raman de la molécule test (BPE : trans-1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethylen) dépend de la longueur des nanofils d'or étudiés. Cette exaltation est maximale pour des longueurs de nanofils de 670 nm et 900 nm et provient essentiellement de l'extrémité de chaque nanofil. De plus elle correspond à des résonances de modes plasmons multipolaires d'ordre 5 et 7, plus intenses que le mode dipolaire.

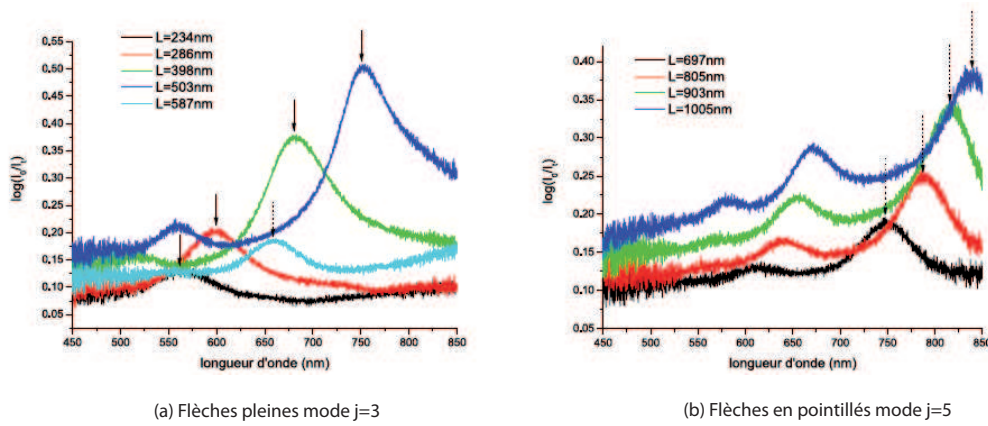


Figure 3.5 : Spectres d'extinction d'ellipsoïdes en argent de grands axes différents, les autres paramètres étant identiques (hauteur 50 nm, taille du petit axe : 30 nm)

Cette molécule (BPE) a servi de test pour l'étude de la diffusion Raman exaltée de surface sur les réseaux de nanoparticules lithographiées. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet de la position de la résonance plasmon sur l'intensité de l'exaltation du signal Raman. Les résultats expérimentaux ont été comparés à des simulations obtenues, dans un premier temps, à l'aide d'un modèle quasi-statique (semblable à celui décrit au chapitre 1) corrigé au premier ordre pour rendre compte des effets de volume des nanoparticules [82] (voir également annexe E) puis, en second lieu, par la

- [79] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and J.-C. Weeber, *Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3379.
- [80] G. Laurent, N. Féridj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Evidence of multipolar excitations in surface enhanced raman scattering*, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 45430.
- [81] L. Billot, M. Lamy De La Chapelle, A.-S. Grimault, A. Vial, D. Barchiesi, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, and P. Royer, *Surface enhanced raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement*, *Chem. Phys. Lett.* **422** (2006) 303–307.
- [82] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer, *Role of localized surface plasmons in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays*, *Phys. Rev. B* **72(3)** (2005) 33407–1–4.

méthode FDTD. Nous avons observé que la position optimale de la résonance plasmon dépend de la géométrie des structures métalliques : pour des oblates, le maximum de gain est obtenu pour une longueur d'onde située à mi-chemin des longueurs d'onde excitatrice et Raman (ce résultat confirme les résultats de Félidj [83]). Pour des particules ellipsoïdales, il est obtenu pour une résonance située proche de la longueur d'onde Raman. Nous avons montré que, s'il est justifié d'utiliser un calcul complet FDTD sans approximation autre que le pas de la discrétisation pour retrouver les résultats expérimentaux, la méthode approchée a permis de mieux comprendre la différence de comportement entre particules de type oblate et particules de type ellipsoïdales. Cette différence peut être attribuée à un renforcement du processus de réémission à la fréquence Raman pour les particules ellipsoïdales présentant un fort effet de pointe. Depuis des calculs plus complets en FDTD [84] renforcent encore nos conclusions sur la position spectrale du maximum de gain.

Il reste maintenant à réaliser des études en optique de champ proche des nanoparticules lithographiées. Outre faire des images des réseaux nanolithographiés en OCP, il est intéressant de tenter d'obtenir un spectre d'extinction sur une nanoparticule du réseau isolée, de manière à observer les effets dus à la méthode de détection par exemple, et de les comparer aux mêmes mesures faites en champ lointain. Pour ce faire, nous allons exploiter le s-SNOM mis au point pour les études en rétrodiffusion, ainsi que la méthode de détection des faibles signaux par comptage de photons. Pour obtenir les spectres d'extinction en optique de champ proche, trois possibilités s'offrent à nous : utiliser selon la méthode de Sakina Benrezzak (voir chapitre 2) les raies d'un laser Argon, dans ce cas le spectre sera forcément discontinu ; ou bien utiliser un oscillateur paramétrique optique couplé à notre laser impulsif, cette solution a été abandonnée pour un manque de stabilité dans le temps ainsi qu'en raison de la difficulté à changer continuellement les longueurs d'onde ; la troisième que nous avons adoptée, consiste à générer un continuum de lumière à partir des impulsions ultrabrèves d'un laser femtoseconde injectées à l'extrémité d'une fibre à cristaux photoniques [85] . L'intérêt de ce dispositif est double : il permet de générer un continuum de lumière blanche, donc une large bande spectrale, mais également d'obtenir une source, ponctuelle dans notre cas $\sim 1,5 \mu\text{m}$ correspondant à la taille du cœur de la fibre (Fig. 3.6) à l'autre extrémité de la fibre. Ce dispositif a été étudié lors d'un stage du DEA MPAI en juin 2003 par Fabien Thomas [86] dont j'étais le responsable. Fabien a réalisé les premières expériences de continuum de lumière avec une fibre provenant de l'IRCOM (voir figure 3.6). Le montage a été finalisé par Benjamin Thomas post-doctorant

-
- [83] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Optimized surface-enhanced raman scattering on gold nanoparticle arrays*, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), no. 18 3095–3097.
 - [84] A.-S. Grimault, A. Vial, J. Grand, and M. Lamy de La Chapelle, *Modelling of the near-field of metallic nanoparticle gratings : localized surface plasmon resonance and sers applications*, *J. Micros.* **229** (2008) 428–432.
 - [85] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stenz, *Visible continuum generation in air silica micro-structure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm*, *Opt. Lett.* **25** (2000) 25.
 - [86] F. Thomas, *Réalisation d'une source ponctuelle de lumière blanche, pour des études de spectroscopie sur des échantillons supportant les résonances de plasmons de surface localisés*, Master's thesis, Université de technologie de Troyes, 2003.

de l'équipe spécialiste des lasers impulsionnels. Les fibres à cristaux photoniques sont des structures photoniques à deux dimensions. Un cristal photonique est une structure diélectrique dont l'indice optique varie périodiquement dans l'espace, la période de variation étant de l'ordre d'une longueur d'onde optique.

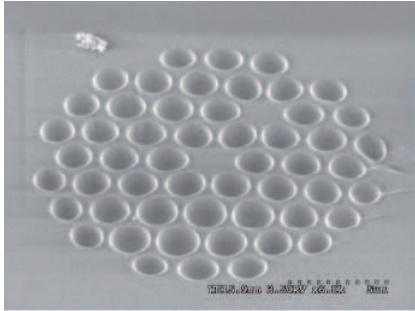


Figure 3.6 : Image au microscope électronique à balayage du cœur de la fibre à cristaux photoniques, utilisée comme source d'éclairage par le s-SNOM.

et subissent rapidement des pertes importantes. Les seuls modes électromagnétiques se propageant dans la fibre, sont donc confinés dans le cœur. La dimension réduite du cœur de la fibre à cristaux photoniques ($\sim 1,5 \mu\text{m}$ dans notre cas), permet un fort confinement des modes électromagnétiques susceptibles de s'y propager, associé à l'utilisation d'un laser à pulsations ultra-brèves ayant des puissances crêtes très élevées, induit la génération d'effets non-linéaires. Ces effets non-linéaires, effet Raman, automodulation de phase et mélange à quatre ondes, permettent la création de nouvelles longueurs d'onde à partir de la longueur d'onde initiale du laser femtoseconde. Le continuum ainsi obtenu est présenté figure 3.7.

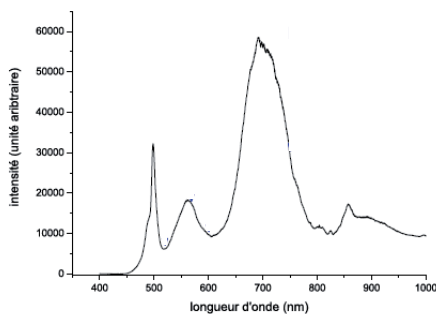


Figure 3.7 : Spectre du continuum utilisé pour illuminer les échantillons nanolithographiés pour obtenir les spectres d'extinction en OCP.

Cette modulation périodique des propriétés optiques du matériau a pour conséquence l'apparition de bandes interdites photoniques (BIP), c'est-à-dire des plages de fréquences pour lesquelles toute propagation d'onde électromagnétique est impossible. Pour une fibre à cristaux photoniques, c'est l'arrangement périodique de trous qui crée la bande interdite. Les ondes électromagnétiques dont les fréquences appartiennent à ce gap énergétique, sont confinées sur un éventuel défaut du réseau. Le cœur, qu'il soit un trou d'air supplémentaire ou qu'il soit en silice, représente généralement ce défaut, car il brise la périodicité de la structure. Les fréquences n'appartenant pas à la BIP se propagent dans la gaine

Pour réaliser les expériences d'optique de champ proche la configuration en rétrodiffusion de la figure 2.15 légèrement modifiée, a été utilisée (voir la figure 3.8). Le filtre passe haut a été supprimé, il n'a d'utilité que pour les expériences de fluorescence ; la fibre à cristaux photoniques est placée sur cette entrée pour l'illumination. L'entrée laser est maintenant utilisée comme sortie du signal champ proche, une fibre optique de $9 \mu\text{m}$ de cœur jouant le rôle de trou confocal est placée ici, elle est chargée de collecter le signal diffusé par l'extrémité de la pointe AFM placée dans le champ proche de l'échantillon. Il est ensuite acheminé par cette fibre à l'entrée du spectromètre dont la fente de sortie illumine un photomultiplicateur, qui après conversion photoélectrique, génère un signal qui est démodulé à

la fréquence de vibration de la pointe AFM. Une détection synchrone ou un compteur de

photon fonctionnant en mode détection synchrone se charge de la démodulation du signal, comme décrit à la fin du chapitre 2.

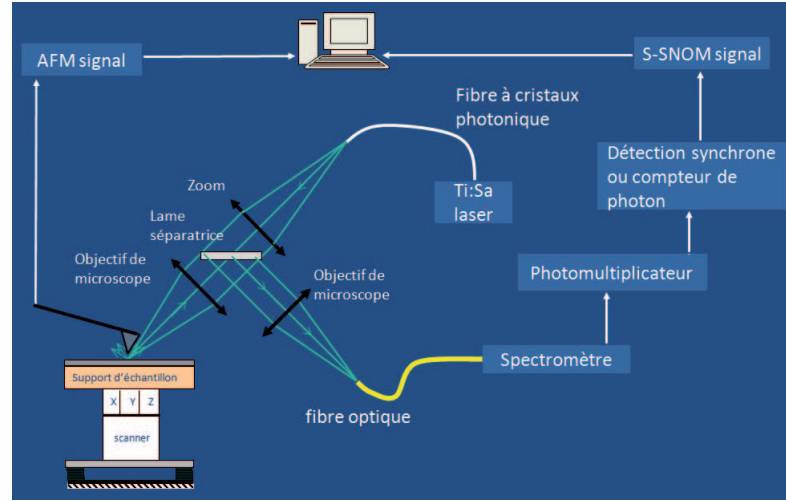


Figure 3.8 : *s-SNOM en rétrodiffusion avec illumination par la fibre à cristaux photoniques.*

Les premières images SNOM obtenues (non présentées ici) semblent mettre en évidence la détection du seul mode vertical des particules, mode pour lequel le couplage électromagnétique avec l'extrémité de la sonde est le plus fort. L'illumination étant réalisée sous une incidence de 30° et en polarisation p, on favorise effectivement la détection du mode vertical des particules. Ces résultats ont été appuyés par des mesures d'extinction en incidence oblique et par des spectres en champ proche utilisant la technique originale de démodulation du signal par comptage de photons à deux portes. Les résultats que je souhaite présenter ici et qui n'ont pas été publiés concernent l'acquisition d'un spectre d'extinction en champ proche obtenu au-dessus d'une particule unique de type oblate. L'échantillon a tout d'abord été observé en microscopie à force atomique ; il est constitué d'un ensemble de plots d'or de forme oblate de 100 nm de diamètre, de 50 nm de hauteur. Ils sont espacés centre à centre de 400 nm dans une direction, et de 1200 nm dans la direction perpendiculaire, comme le montre l'image AFM (Fig. 3.9).

De manière à fixer les idées, nous avons tout d'abord réalisé un spectre d'extinction du réseau en champ lointain (Fig. 3.10 (a)), la polarisation étant choisie dans le plan du substrat, la résonance plasmon se trouve à 640 nm (mode dans le plan du substrat). Les spectres en champ proche sont obtenus par la méthode de comptage de photons décrite au chapitre 2 en positionnant la pointe AFM successivement au-dessus d'une particule (Fig. 3.9 flèche 1) et du verre (Fig. 3.9 flèche 2) et en arrêtant le balayage. La figure 3.10 (a) représente la différence de l'intensité mesurée au-dessus de l'oblate et au-dessus du verre, tandis que la figure 3.10 (b) représente cette différence divisée par l'intensité au-dessus du verre. Ces deux types de représentation permettent d'observer dans le premier cas un pic à 560 nm qui peut être attribué à la détection du mode vertical au substrat qui rappelons-le est grandement favorisé par notre mode de détection. Dans le second cas, un pic apparaît vers 650 nm, il peut être attribué au second mode dipolaire parallèle au

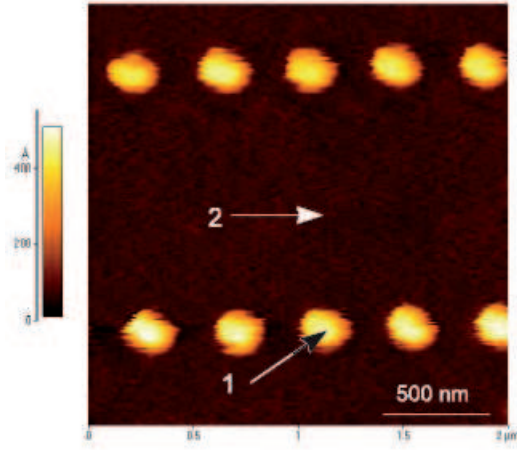


Figure 3.9 : Image AFM du réseau et détail de l'oblate choisi pour effectuer les mesures de spectres d'extinction par comptage de photons.

substrat. L'intensité de ce pic beaucoup plus faible que le premier, tend à confirmer que notre dispositif de détection privilégie la détection du mode normal au substrat.

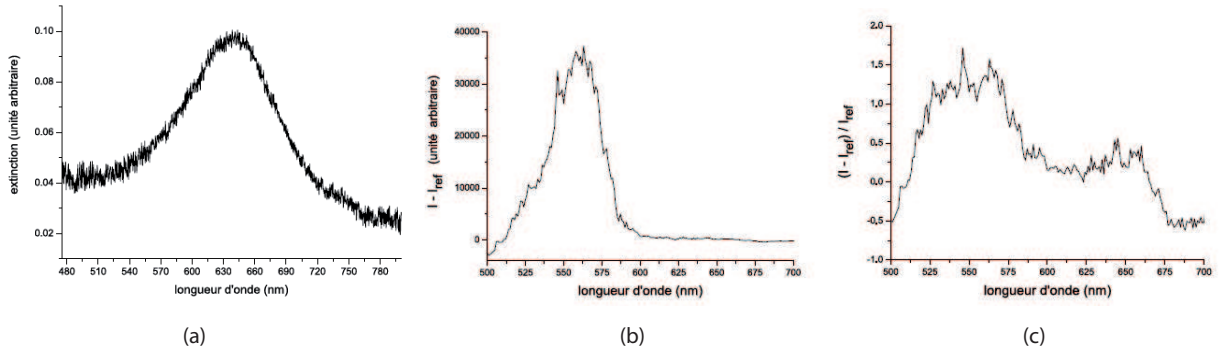


Figure 3.10 : Spectres d'extinction : (a) du réseau en champ lointain (illumination en incidence normale), de la particule unique en champ proche (b) $I - I_{ref}$ et (c) $(I - I_{ref})/I_{ref}$.

Des mesures en champ lointain sous différentes incidences ($0^\circ, 20^\circ$ et 30°), en polarisation p, non présentées ici, laissent apparaître un mode vertical à 540 nm. On constate une disparité de 20 nm entre la mesure champ proche et celle champ lointain. C'est de toute évidence un effet lié à notre mode de détection, par une pointe AFM silicium qui perturbe l'indice local au-dessus de la particule et qui entraîne un déplacement vers le rouge de la résonance. Cette propriété remarquable peut être exploitée comme nous le verrons plus tard, pour détecter des adsorbats sur la particule métallique. Le mode parallèle au substrat est, quant à lui peu perturbé du fait d'un couplage moins important avec la pointe. On constate ici que l'interprétation de spectres en champ proche, nécessite des comparaisons et des analyses fines entre différents systèmes d'acquisition en champ lointain et proche, en faisant varier les conditions d'éclairage, la polarisation, de manière à séparer les effets

observés. De manière à rendre plus versatile notre système, nous avons souhaité le faire évoluer de nouveau. Une nouvelle tête AFM intégrant l'emploi d'un diapason a été mise en place, elle possède le triple avantage d'éliminer la diode AFM, d'intégrer des objectifs à plus forte ouverture numérique et de pouvoir utiliser des pointes métalliques homogènes. Elle permet également de faire fonctionner notre système en mode de régulation par force de cisaillement, et de ce fait permet l'utilisation de sondes à ouverture, dont certaines originales à pointes polymères ont été conçues par une autre équipe du laboratoire [87, 88]. Les premiers résultats obtenus sur les spectres d'extinction en champ lointain des structures fabriquées par EBL et certains tests d'adsorption de molécules organiques sur les structures métalliques et leur influence sur le déplacement spectral des pics de résonance plasmons, nous ont donné l'idée d'exploiter la technologie EBL pour la réalisation de nanocapteurs d'espèces biochimiques (Un brevet français a d'ailleurs été déposé [89] étendu en 2005 à l'international [76]. C'est dans cet esprit que j'ai proposé un projet stratégique en juin 2002 devant le conseil scientifique de l'Université, ce dernier a jugé l'idée intéressante. J'ai donc bénéficié d'un financement sur trois années. Je me suis alors intéressé à cette nouvelle application en effectuant un état de l'art et en proposant une thèse [77] sur le sujet. Ce sont les travaux relatifs à cette thèse que je me propose de décrire pour terminer ce chapitre consacré à certaines applications potentielles en nanospectroscopie.

3.3 Plasmons localisés et capteurs biologiques et chimiques

Depuis ces dernières années, le développement de capteurs biologiques et chimiques est un problème très significatif pour le diagnostic médical, la découverte de drogues et pour la détection de polluants dans l'environnement. La technologie de ces capteurs se base sur l'extraordinaire capacité que possèdent la matière vivante ou les molécules chimiques de reconnaître diverses substances. Un capteur biologique ou chimique est un instrument analytique destiné à mesurer la concentration d'un composé chimique particulier dans un milieu déterminé (eau, air, échantillons médicaux,...). Il rassemble toujours trois composants fondamentaux :

- Un récepteur, qui utilise la propriété de reconnaissance spécifique d'un récepteur biologique ou chimique vis-à-vis d'un composant chimique particulier. Il peut s'agir d'enzymes, de molécules chimiques particulières, d'antigènes ou anticorps, de mem-

-
- [87] M. Hocine, R. Bachelot, C. Ecoffet, N. Fressengeas, P. Royer, and G. Kugel, *End-of-fiber polymer tip : manufacturing and modeling*, *Synthetic metals* **127** (2002) 313–318.
- [88] M. Hocine, N. Fressengeas, G. Kugel, C. Carré, D. J. Lougnot, R. Bachelot, and P. Royer, *Modeling the growth of a polymer microtip on an optical fiber end*, *J. Opt. Soc. Am. B* **23** (2006) 611–620.
- [89] P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, “Micro-capteurs et nano-capteurs d'espèces chimiques et biologiques à plasmons de surface.” Brevet CEA/UTT - B14334.3 JL / 03.50663., 2003.
- [76] P. Chaton, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, and P. Royer, “Microsensors and nanosensors for chemical and biological species with surface plasmons.” Patent number WO2005033335, july, 2005.
- [77] G. Barbillon, *Étude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2007.

- branes cellulaires, de cellules entières et de tissus ;
- un transducteur, qui va permettre de convertir cette reconnaissance en un signal physique mesurable. Il peut s'agir de transducteurs électrochimiques, magnétiques, piézo-électriques, micromécaniques et optiques, ce sont ces derniers qui nous intéressent ;
- Un traitement électronique du signal.

L'interaction sélective et spécifique entre une molécule réceptrice et son ligand est à la base de l'identification moléculaire. Nous allons utiliser des transducteurs optiques pour caractériser nos nanocapteurs biochimiques. Ils sont basés sur les propriétés optiques extraordinaires des métaux nobles, les résonances de plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques. Les décalages de la résonance plasmon sont en effet dus aux changements locaux de l'indice de réfraction induits par les molécules adsorbées sur les nanoparticules métalliques. Nous définissons alors la fonctionnalisation de nanoparticules métalliques par le fait que les molécules que nous souhaitons déposer, seront adsorbées sur les particules métalliques. Nous avons déjà démontré, l'importance du contrôle de la forme et de la nature des nanoparticules métalliques pour optimiser les résonances des plasmons. Nous avons pu vérifier également que la résonance de plasmon de surface localisé est extrêmement sensible à l'indice du milieu environnant, d'où l'intérêt d'utiliser cet effet pour la détection d'adsorbats. Les méthodes de synthèse de nanoparticules métalliques, outres les méthodes par synthèse chimique que nous n'aborderons pas ici, comprennent des méthodes lithographiques :

- La lithographie par nanosphères (NSL) dont nous avons déjà parlé, développée essentiellement par le groupe de Van Duyne [90, 91, 92] permet la synthèse de particules de forme triangulaire régulièrement espacées sur un substrat de verre, en changeant la taille des sphères constituant le masque on peut faire évoluer les dimensions des triangles ainsi que leur espacement. Cette technique intensément utilisée depuis le début des années 2000, a donné d'excellents résultats dans la détection LSPR d'es-

-
- [90] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nanoscale optical biosensor : Short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6961–6968.
- [91] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 109–116.
- [92] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Localized surface plasmons resonance nanosensor : A high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition*, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 20522–20528.

- pèces chimiques [93, 94] ou biologiques [95, 96, 97] et supporte la comparaison au niveau sensibilité avec les techniques SPR conventionnelles sur film minces [98] ;
- la lithographie par faisceau d’électrons que nous avons choisie (EBL).

Nous avons déjà expliqué pourquoi après un test de la NSL, nous avons renoncé à cette méthode, essentiellement pour des raisons de dimensionnement et de positionnement. Nous ne sommes jamais parvenus à réaliser une surface uniforme sur de grandes dimensions (100 μm) permettant une bonne reproductibilité des spectres d’extinction. Nous avons également les plus grandes difficultés à repérer les zones intéressantes sur le substrat de verre par microscopie conventionnelle. La technique EBL offre l’avantage de la reproductibilité parfaite des spectres ; de plus elle permet un plus grand choix de formes et de tailles de particules. La modélisation des particules s’avère plus simple que pour la NSL, ainsi que les calculs de densité d’adsorbats. Nous avons la chance de posséder cet équipement. Dans l’éventualité d’une production en série de substrats, nous avons la possibilité d’avoir recours pour la diminution des coûts, à des techniques de *nanoimprint* qui se développent actuellement. Il restait à prouver que nous pouvions obtenir au moins les mêmes résultats, par un choix pertinent de molécules tests chimie et biologique, que l’équipe de Van Duyne. Pour mener à bien nos investigations sur l’utilisation des particules métalliques nanolithographiées comme la base de nanocapteurs d’espèces biochimiques, il fallait nous familiariser avec la physico-chimie des surfaces, la fonctionnalisation et la préparation d’échantillons reproductibles et exploitables. Cette étape indispensable qui aurait dû être menée en collaboration avec des équipes extérieures, a pu l’être finalement localement. En effet un jeune maître de conférences qui venait d’intégrer le LNIO (en septembre 2005), après une année de post-doc dans l’équipe photo-chimie, Jérôme Plain, nous a apporté son concours. En effet, ce dernier, physicien du solide à l’origine, a acquis de très fortes compétences en physico-chimie des surfaces à l’Unité de Physique et de Chimie des Hauts Polymères, Research Center in Micro and Nanoscopic Materials and Electronic Devices de l’Université Catholique de Louvain en Belgique. La physico-chimie des surfaces devenait donc accessible au sein même du LNIO ; nous nous sommes donc dotés des structures nécessaires (salle de chimie équipée) pour la réalisation, entre autres

-
- [93] H. L. Zhang, S. D. Evans, J. R. Henderson, R. E. Miles, and T. H. Shen, *Vapour sensing using surface functionalized gold nanoparticles*, *Nanotech.* **13** (2002) 439–434.
 - [94] A. D. McFarland and R. P. Van Duyne, *Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity*, *Nano Letters* **3** No.8 (2003) 1057–1062.
 - [95] J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion*, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), no. 8 1772 – 1780. Optical biosensors ;.
 - [96] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger, *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, *Nano. Lett.* **3** (2003) 935–938.
 - [97] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc* **124** No. 35. (2002) 10596–10604.
 - [98] C. R. Yonzon, E. Jeoung, S. Zou, G. C. Schatz, M. Mrksich, and R. P. Van Duyne, *A comparative analysis of Localized and propagating Surface Plasmon Resonance sensors : The binding of concanavalin A to a monosaccharide functionalized self-assembled monolayer*, *J. Am. Chem. Soc.* **126** No.39 (2004) 12669–12676.

projets, de substrats fonctionnalisés pour la réalisation de nos nanocapteurs.

En ce qui concerne le support physique, nous savons fabriquer des nanostructures sous forme de réseaux bidimensionnels grâce à la technique EBL (Fig. 3.1) qui permet de reproduire et de contrôler parfaitement la géométrie des nanoparticules. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : le microscope électronique à balayage (MEB) pour vérifier les dimensions latérales, le microscope à force atomique (AFM) pour la dimension verticale et la spectroscopie d'extinction pour observer les résonances plasmons localisés. Nous avons déjà remarqué que la forme des nanoparticules avait un effet important sur leurs propriétés optiques. Notamment, nous avons observé que plus la particule est asymétrique, plus l'effet de forme sur le décalage spectral de la résonance plasmon était important.

3.3.1 Support physique du nanocapteur

Concernant des nanodisques métalliques, nous avons constaté que la position de la résonance variait linéairement avec le diamètre (pour une hauteur et une distance entre particules fixées) comme le démontre les résultats des figures 3.11 (a) et (b), qui ont été établis pour des particules d'argent et d'or de hauteur 50 nm, séparées de 250 nm. Les spectres ont été obtenus sous incidence normale et en lumière non polarisée.

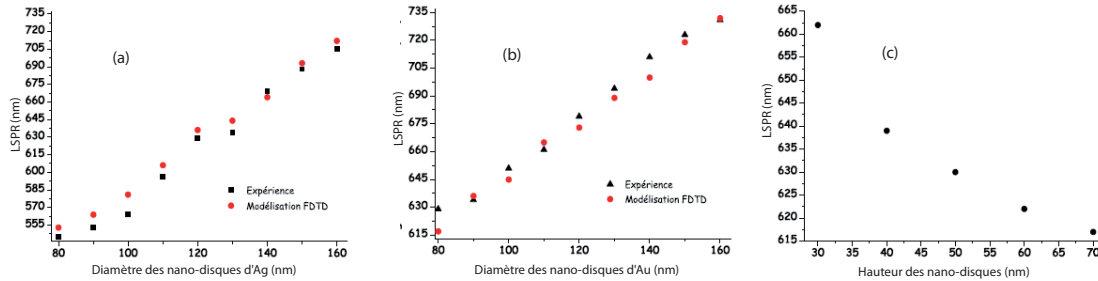


Figure 3.11 : (a) Nanodisques d'argent LSPR en fonction du diamètre, (b) nanodisques d'or LSPR en fonction du diamètre et (c) LSPR en fonction de la hauteur pour des nanodisques d'or de diamètre 90 nm.

La modélisation par la méthode FDTD offre des résultats concluants, comme nous l'avons fait précédemment remarqué. La figure 3.11 qui a été établie pour des nanodisques d'or de diamètre 90 nm, démontre que la résonance se déplace très rapidement vers les grandes longueurs d'onde lorsque la hauteur diminue, et donc lorsque le rapport de forme $R = a/b$ augmente. De ce fait, nous avons pu choisir un ensemble de paramètres (90 nm de diamètre, 50 nm de hauteur et de distance entre particules de 250 nm) permettant d'obtenir une résonance plasmon vers 633 nm. Dans un souci de cohérence, nous avons conservé ces paramètres à la fois pour les expériences de détection en champ lointain et en champ proche.

3.3.2 Modélisation du nanocapteur

Nous avons vu que pour le principe de détection de nos capteurs, la grandeur intéressante était le décalage en longueur d'onde $\Delta\lambda$ de la résonance plasmon, c'est cette grandeur qu'il va falloir exprimer en fonction d'autres paramètres pertinents telles la variation d'indice et la concentration de molécules adsorbées.

Le décalage en longueur d'onde en fonction de la variation d'indice

La géométrie et les dimensions de nos particules étant fixées, nous avons pu nous intéresser à un modèle théorique qui pourrait rendre compte simplement et analytiquement du déplacement de la résonance plasmons suite à une variation d'indice du milieu environnant. Nous avons décidé de choisir un modèle déjà employé par Van Duyne et collègues [92] d'une part, parce qu'il est judicieux par rapport au choix que nous avons fait de forme de particule (nanodisque) et d'autre part parce qu'il nous permet d'établir une comparaison avec certains résultats obtenus par l'équipe américaine. Ce modèle a été proposé la première fois par l'équipe de Campbell [99] pour l'interprétation quantitative de la détection SPR sur film mince. Ce modèle décrit le décalage spectral $\Delta\lambda$ de la résonance plasmon par la simple formule :

$$\Delta\lambda = m(n_{eff} - n_{ext}) \quad (3.1)$$

Où m est la sensibilité de l'indice de réfraction pour le nanocapteur considéré, n_{eff} est l'indice effectif induit par les molécules adsorbées (une ou plusieurs couches), n_{ext} est l'indice du milieu extérieur, dans notre cas égal à 1 (air).

Le calcul de n_{eff} a été effectué par Campbell et collègues [99], nous présentons ici les résultats pour une ou deux couches moléculaires adsorbées.

$$n_{eff} = \frac{2}{l_d E_0^2} \int_0^\infty n(z) E^2(z) dz \quad (3.2)$$

Où l'on a pour une couche adsorbée les relations :

$$n(z) = \begin{cases} n_1 & 0 \leq z \leq d_1 \\ n_{ext} & d_1 \leq z \leq \infty \end{cases}$$

et pour deux couches :

$$n(z) = \begin{cases} n_1 & 0 \leq z \leq d_1 \\ n_2 & d_1 \leq z \leq d_1 + d_2 \\ n_{ext} & d_1 + d_2 \leq z \leq \infty \end{cases}$$

Dans ces expressions $E(z) = E_0 \exp(-\frac{z}{l_d})$ désigne le champ évanescent déjà rencontré au chapitre 2 (équation 2.2) pour l'onde de Fresnel, où E_0 est l'amplitude du champ à

-
- [92] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Localized surface plasmons resonance nanosensor : A high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition*, *J.Phys.Chem.B* **109** (2005) 20522–20528.
- [99] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, and S. S. Yee, *Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films*, *Langmuir* **14** (1998), no. 19 5636–5648.

$z = 0$ et l_d est la longueur de décroissance du champ évanescent, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des couches adsorbées, alors que d_1 et d_2 sont les épaisseurs correspondantes. Le facteur $2/(l_d E_0^2)$ est un facteur de normalisation dans 3.2 permettant d'obtenir $n_{eff} = n_{ext}$ lorsque $n(z) = n_{ext}$ dans le calcul de l'intégrale.

Finalement le décalage spectral de la résonance plasmon $\Delta\lambda$ peut s'écrire pour une couche adsorbée :

$$\Delta\lambda = m\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_1}{l_d}\right) \right] \quad (3.3)$$

où $\Delta n = n_1 - n_{ext}$ est la variation locale de l'indice de réfraction induite par le dépôt de molécules, d_1 est l'épaisseur effective de la couche et l_d la longueur de décroissance du champ électrique évanescent normal à la surface.

Pour deux couches adsorbées nous obtenons :

$$\Delta\lambda = m\Delta n \left[\exp\left(\frac{-2d_1}{l_d}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_2}{l_d}\right) \right] \quad (3.4)$$

où $\Delta n = n_2 - n_{ext}$ cette fois. L'équation 3.4 résulte de la soustraction du décalage dû à la première couche déposée à celui dû aux deux couches déposées, c'est à dire $\Delta\lambda = \Delta\lambda_2 - \Delta\lambda_1$

Les formules que nous venons d'établir vont permettre une comparaison directe avec les capteurs SPR basés sur les plasmons de surface délocalisés de film mince. Et pour notre cas, une comparaison avec les résultats obtenus par Van Duyne.

Il nous reste maintenant à déterminer la valeur de la sensibilité de l'indice de réfraction m pour nos capteurs constitués de nanodisques d'argent ou d'or. Pour déterminer cette sensibilité, nous procédons à une mesure de spectre d'extinction lorsque le capteur est à l'air ($n=1$) et immergé dans différents milieux l'eau ($n=1,33$), l'éthanol ($n=1,36$), un mélange d'eau et d'éthanol dans la proportion 1 :1 ($n=1,345$) et 1 :3 ($n=1,354$). Les résultats obtenus sont donnés figure 3.12. Nous trouvons donc $m = 204,5 \text{ nm/UIR}^2$ pour

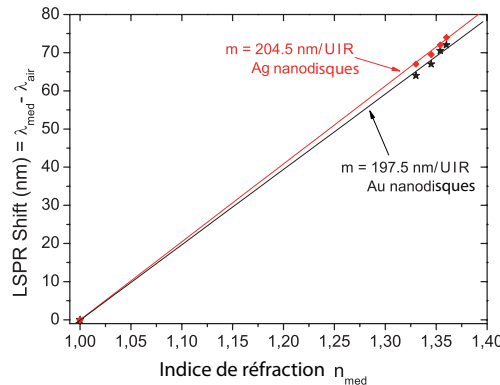


Figure 3.12 : Déplacement de la LSPR en fonction de l'indice du milieu environnant pour nos nanodisques d'argent (carrés) et d'or (étoile), la pente de la droite nous donne la valeur m de la sensibilité à l'indice de réfraction du capteur en UIR (Unité d'Indice de Réfraction).

l'argent et $m = 197,5$ nm/UIR pour l'or. A titre de comparaison, cette valeur est de l'ordre de 1500 nm/UIR pour un film d'or rugueux de 50 nm d'épaisseur ; elle peut aller jusqu'à 2×10^6 nm/UIR [99, 100] pour les capteurs SPR, cette dernière valeur dépend de l'épaisseur du film d'or, de la température et d'autres paramètres expérimentaux propre à la détection SPR. Les capteurs SPR paraissent dans notre cas ~ 10 fois plus sensibles que les capteurs LSPR. Nous allons montrer qu'il n'en n'est rien et que les sensibilités par rapport à la variation d'indice sont d'ordre équivalent. Pour ce calcul, nous allons utiliser les caractéristiques connues de la molécule d'hexadécane-thiol [101], d'indice $n = 1,462$ et $d = 1,67$ nm de concentration 1 mM. L'échantillon de nanodisques est fonctionnalisé avec la molécule après immersion dans une solution 1 mM (diluée dans l'éthanol) pendant 24 heures à température ambiante ; l'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol puis séché à l'azote. Cette procédure permet d'obtenir une monocouche moléculaire en surface de chaque nanodisque. A partir des courbes d'extinction, nous avons trouvé pour les nanodisques d'or $\Delta\lambda = 18$ nm et pour l'argent $\Delta\lambda = 39$ nm. Ces deux valeurs nous permettent enfin à l'aide de la formule 3.3 d'obtenir les valeurs de l_d pour les nanodisques d'or (15 nm) et d'argent (6 nm), ces valeurs sont sensiblement équivalentes à celles trouvées par l'équipe de Van Duyne [102], pour des particules de formes triangulaires mais de hauteurs identiques à la nôtre soit 50 nm.

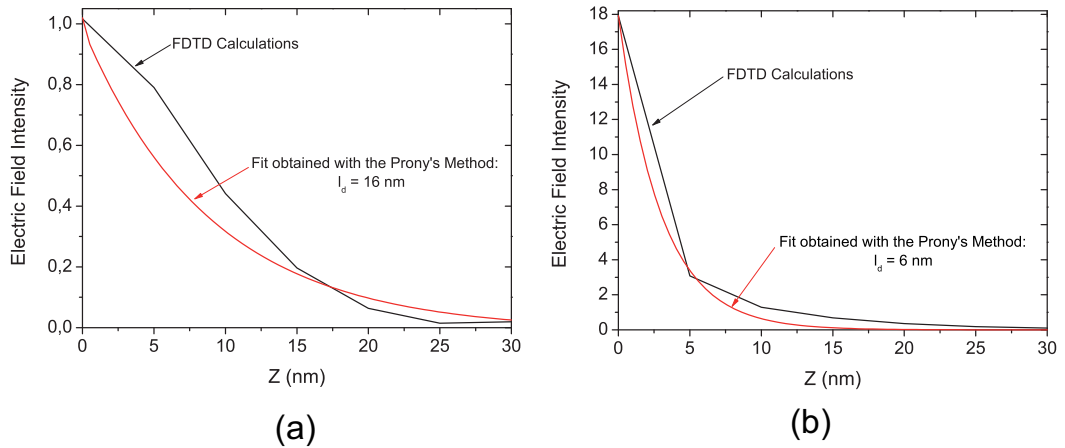


Figure 3.13 : Intensité du champ électrique calculée au dessus d'un nanodisque en fonction de z (a) nanodisque d'or, (b) nanodisque d'argent, interpolations correspondantes donnant l_d

Pour confirmer nos résultats, le modèle donné par l'équation 3.3 ne rendant pas compte

2. L'unité d'indice de réfraction n'en est pas vraiment une, elle a été introduite simplement pour faciliter la lecture.

- [100] C. T. Jung, L. S. and Campbell, *Sticking probabilities in adsorption of alkanethiols from liquid ethanol solution onto gold*, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11168–11178.
- [101] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–256.
- [102] D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks, and R. P. Van Duyne, *Biological applications of localised surface plasmonic phenomena*, *IEE Proceedings Nanobiotechnology* **152** (2005), no. 1 13–32.

complètement de la complexité du champ proche au-dessus d'un nanodisque, nous avons effectué avec l'aide d'Alexandre Vial un calcul FDTD, qui nous donne un très bon accord avec les valeurs de l_d calculées à partir du modèle analytique de Campbell.

A contrario pour un film mince d'or rugueux, la valeur de l_d est de l'ordre de $\sim 200-300$ nm [91, 102], si nous faisons le calcul de $\Delta\lambda$ avec $m = 1500$ nm/UIR, $\Delta n = 0,462$, pour une monocouche d'hexadécane-thiol d'épaisseur 1,67 nm, nous trouvons $\Delta\lambda = 11,5$ nm ce qui se révèle être du même ordre de grandeur que la valeur obtenue pour les nanodisques d'or (18 nm). On constate donc que le nanocapteur LSPR a une sensibilité équivalente au capteur SPR. La relative faible sensibilité de l'indice de réfraction par rapport au SPR est en effet compensée par une longueur de décroissance l_d du champ électrique évanescent plus faible d'un facteur 10. Cette propriété est en fait un avantage pour le LSPR car grâce à cette sensibilité moindre de l'indice de réfraction, il est moins sensible aux effets de la température et de ce fait ne nécessite pas un contrôle de celle-ci contrairement au SPR. D'autre part la dimension de la zone d'analyse de chaque capteur diffère grandement. En pratique les capteurs SPR nécessitent une zone active de 10×10 mm². Alors que pour le LSPR la dimension du spot d'analyse peut être réduite jusqu'à la nanoparticule unique comme nous le verrons plus loin par les techniques de mesures champ proche ou confocale.

Nous venons de déterminer et d'étudier la relation qui lie le décalage en longueur d'onde à la variation d'indice de réfraction induit par les adsorbats. Regardons maintenant quelle est l'influence de la concentration $[M]$ de l'adsorbat sur ce décalage ? Ce mode de représentation présente l'intérêt de permettre la détermination de la limite de détection (LOD) du capteur en fonction de la concentration de l'adsorbat.

Le décalage en longueur d'onde en fonction de la concentration de l'adsorbat

Les relations 3.1 et 3.2 restent bien entendu valables. Si l'on désigne θ comme le taux de recouvrement de la surface considérée du capteur par l'adsorbat, on peut récrire $n(z)$ pour une et deux couches d'adsorbats :

$$n(z) = \begin{cases} \theta n_1 + (1 - \theta)n_{ext} & 0 \leq z \leq d_1 \\ n_{ext} & d_1 \leq z \leq \infty \end{cases}$$

$$n(z) = \begin{cases} n_1 & 0 \leq z \leq d_1 \\ \theta n_2 + (1 - \theta)n_{ext} & d_1 \leq z \leq d_1 + d_2 \\ n_{ext} & d_1 + d_2 \leq z \leq \infty \end{cases}$$

θ est donnée par l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{K_{a,surf}[M]}{1 + K_{a,surf}[M]} \quad (3.5)$$

-
- [91] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 109–116.
- [102] D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks, and R. P. Van Duyne, *Biological applications of localised surface plasmonic phenomena*, *IEE Proceedings Nanobiotechnology* **152** (2005), no. 1 13–32.

Où $[M]$ désigne la concentration de molécules et $K_{a,surf}$ est la constante d'association thermodynamique. On peut récrire le décalage spectral $\Delta\lambda$ comme dans le paragraphe précédent en fonction de θ :

Pour une couche de molécules adsorbées :

$$\Delta\lambda = m\theta\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_1}{l_d}\right) \right] \quad (3.6)$$

Pour deux couches de molécules adsorbées :

$$\Delta\lambda = m\theta\Delta n \left[\exp\left(\frac{-2d_1}{l_d}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_2}{l_d}\right) \right] \quad (3.7)$$

Comme $0 \leq \theta \leq 1$, $\Delta\lambda$ est maximum pour $\theta = 1$ on en déduit que $\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{max}} = \theta$ et donc finalement :

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{max} \left(\frac{K_{a,surf}[M]}{1 + K_{a,surf}[M]} \right) \quad (3.8)$$

Qui est l'expression du décalage en longueur d'onde en fonction de la concentration $[M]$ des molécules déposées et de $K_{a,surf}$ la constante d'association thermodynamique.

Nous venons de définir tous les paramètres auxquels nous pourrions avoir accès par la mesure du décalage en longueur d'onde de la résonance de plasmons localisés sur des nanodisques métalliques de forme et de nature connues. Nous allons donc exploiter ces données lors d'expériences de détection de molécules biologiques et chimiques.

3.3.3 Résultats en biologie : couples biotine/SA, biotine/anti-biotine

Les protéines sont des objets moléculaires dont la description précise introduit la notion de structures (de manière plus ou moins hiérarchique). La fonction des protéines est conférée par leur structure tridimensionnelle, c'est-à-dire la manière dont les acides aminés sont agencés les uns par rapport aux autres dans l'espace. C'est la raison pour laquelle les méthodes de détermination des structures tridimensionnelles ainsi que *les mesures de la dynamique des protéines* sont importantes et constituent un champ de recherche très actif. Les protéines constituent de véritables machines microscopiques spécialisées dans une tâche précise. Leur efficacité repose sur la formation de certains complexes. Un enzyme particulier peut, par exemple, catalyser une réaction chimique grâce au positionnement très précis des molécules impliquées. Le fait que ces complexes soient stabilisés par des interactions non covalentes, est tout aussi essentiel : les complexes doivent pouvoir se former et se dissocier sans consommation excessive d'énergie. La compréhension, que nous avons du fonctionnement des cellules, dépend majoritairement de notre capacité à mettre en évidence ces complexes, leurs rôles respectifs, leurs formations et leurs dissociations. De nos jours, beaucoup de techniques analytiques détectent l'événement de reconnaissance moléculaire à l'aide de biocapteurs. Elles peuvent être utilisées pour l'analyse du phénomène de reconnaissance lui-même, c'est-à-dire savoir si telle molécule interagit avec telle autre, ou pour la mesure de la concentration d'une protéine cible. C'est un exemple

d'un tel biocapteur basé sur le principe de la résonance plasmon localisé que nous allons présenter ici, appliqué à la reconnaissance de molécules parfaitement connue en biologie.

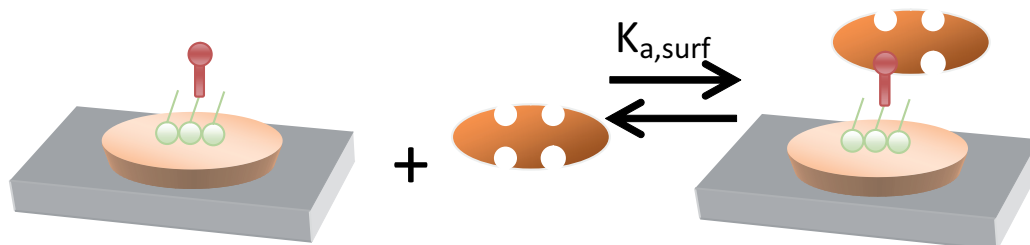


Figure 3.14 : Fonctionnalisation de la streptavidine (SA)(ellipse avec 4 points d'ancrage) sur plots d'argent ou d'or, les molécules de MUA sont représentées par des cercles jointifs fixés au nanodisque, elles couvrent en réalité toute la surface, la biotine est le troisième élément ou se fixe la SA à l'aide d'un de ses sites vacants.

Un biocapteur au sens où nous l'entendons, est constitué d'une monocouche de molécules biologiques sondes adsorbées de manière covalente sur une surface ; ces molécules doivent posséder une certaine affinité pour une autre espèce biologique bien spécifique. Pour réaliser nos expériences sur molécules biologiques, nous avons tout d'abord fonctionnalisé les nanodisques métalliques avec un thiol l'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA) qui se fixe spontanément par chimisorption par son groupement (-SH) sur les particules d'or ou d'argent en formant une liaison thiolate (S-Au ou S-Ag). Le MUA possède également un groupement carboxyle (-COOH) qui va permettre de greffer les biomolécules. Nous ne détaillerons pas ici les différents procédés de greffage, ils sont décrits dans les différents papiers [103, 104] que nous avons publiés sur la détection de molécules biologiques ainsi qu'en annexe de la thèse de Grégory Barbillon [77]. Nous présentons ici un simple schéma (Fig. 3.14) qui traduit le processus d'affinité entre les différentes molécules biologiques (Ici le couple biotine/Streptavidine).

Nous avons à chaque étape de la fonctionnalisation réalisé des spectres d'extinction et observé le décalage spectral correspondant. La deuxième étape a consisté à venir fixer la biotine (Vitamine B8 ou H) par immersion de l'échantillon dans des solutions de différentes concentrations. La biotine vient se fixer après l'action d'un agent de couplage (l-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide ou EDC) sur les sites carboxylate du MUA avec un rendement de fixation de 1-5% [105] ; le nombre de biotine par nanoparticule est donc

- [103] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Biological and chemical gold nanosensors based on localized surface plasmon resonance*, *Gold Bulletin* **40** (2007), no. 3 240–244.
- [104] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J.-S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle*, *J. Micros.* **229** (February, 2008) 270– 274.
- [77] G. Barbillon, *Étude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2007.
- [105] G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*. Elsevier Science, 1996.

3.3. Plasmons localisés et capteurs biologiques et chimiques

Nanodisques d'argent	$[MUA] = 1 \text{ mM}$	$[MUA] = 0,5 \text{ mM}$	$[MUA] = 0,1 \text{ mM}$
LOD	50 μM	20 μM	8 μM
$K_{a,surf}$	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	$(6,3 \pm 0,3) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$
Nb biotines/NP	230	117	100
Nb total biotines	$2,3 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	1×10^6
Nanodisques d'or	$[MUA] = 1 \text{ mM}$	$[MUA] = 0,5 \text{ mM}$	$[MUA] = 0,1 \text{ mM}$
LOD	100 μM	50 μM	10 μM
$K_{a,surf}$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	$(9,7 \pm 0,3) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$
Nb biotines/NP	262	131	102
Nb total biotines	$2,62 \times 10^6$	$1,31 \times 10^6$	$1,02 \times 10^6$

Table 3.1 : Tableau des LOD de la biotine pour différentes concentrations de MUA, valeurs de $K_{a,surf}$ entre MUA et Biotine correspondantes, nombre de biotines par nanoparticule (NP) et nombre total dans le spot de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, pour les nanodisques d'or et d'argent.

relativement faible. Le tableau 3.1 rassemble toutes les données quantitatives que l'on peut déduire de la mesure du décalage de la résonance, du décalage à saturation correspondant à $\Delta\lambda_{max}$ en se servant de la formule 3.8, nous le donnons ici à titre d'exemple, car ce type de tableau peut être dressé pour tout type d'association de molécules.

Les limites de détection qui correspondent à la concentration minimale pour laquelle le décalage spectral est encore mesurable, sont obtenues grâce à des courbes du type de la figure 3.15 tirée de la thèse de Grégory Barbillon.

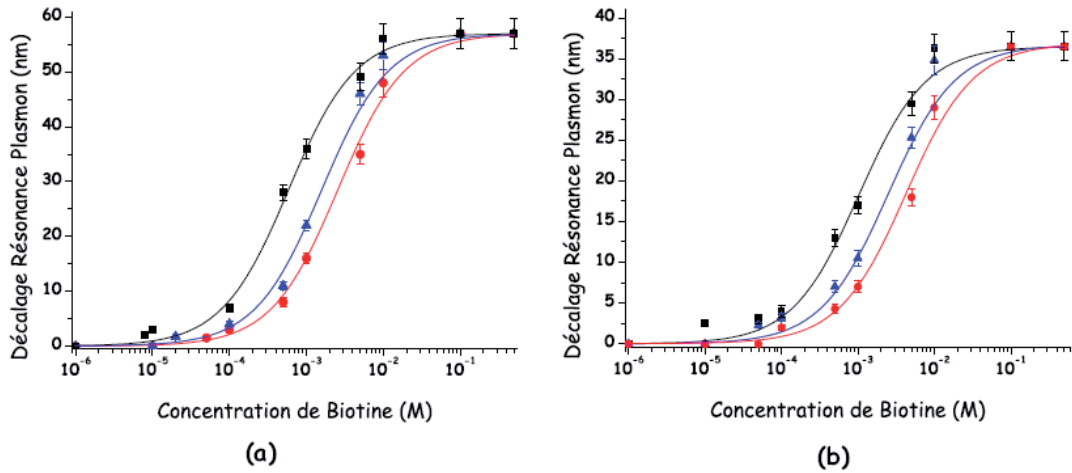


Figure 3.15 : $\Delta\lambda$ en fonction de la concentration de biotine pour $[MUA] = 0,1 \text{ mM}$ (carrés et ligne noirs), $[MUA] = 0,5 \text{ mM}$ (triangle et ligne bleus), $[MUA] = 1 \text{ mM}$ (ronds et ligne rouge) pour les nanodisques d'argent (a) et d'or (b).

Elles permettent de trouver les données du tableau 3.1. En ordonnée on trouve le décalage spectral en longueur d'onde et en abscisse la concentration de Biotine. Chaque courbe de couleur correspond à une concentration différentes de MUA. Toutes les mesures présentées sont le résultat de 8 séries de mesures différentes qui ont permis d'établir les

barres d'incertitude. Les mesures d'extinction sont toutes effectuées à l'air, en lumière non-polarisée, sur des échantillons fraîchement préparés. Nous avons adopté ce protocole pour tous les résultats que nous avons présentés ou publiés dans le cadre des nanocapteurs LSPR.

La saturation est observée très clairement. Elle permet de trouver $\Delta\lambda_{max}$ et ensuite de calculer la constante d'association du couple de molécules spécifiques. En règle générale on observe que les nanodisques d'argent sont toujours plus sensibles que ceux en or. Cette différence de sensibilité est essentiellement liée à l_d qui est de l'ordre de 6 nm pour l'argent et de l'ordre de 15 nm pour l'or. Plus l_d est faible plus le capteur sera sensible à de très fines couches moléculaires, comme le démontre l'équation 3.3.

Pour tester la sélectivité de notre capteur nous avons ensuite détecté la présence de streptavidine qui est une protéine tétramérique pouvant se lier à quatre molécules biotinylées. La réaction d'association se déroule suivant le schéma de la figure 3.14. Nous avons ensuite testé l'interaction antigène et anticorps avec le couple biotine/anti-biotine qui possède une affinité en solution plus basse que le couple biotine/SA. Nous avons démontré que pour les différents couples biotine/SA et Biotine/ Anti-biotine, des molécules biologiques de masse et de dimensions différentes, affectaient l'amplitude du décalage spectral de la résonance plasmon : décalage à la saturation du couple Biotine/Streptavidine $\Delta\lambda_{max} = 28$ nm pour des particules en or et pour le couple Biotine/Anti-biotine $\Delta\lambda_{max} = 35$ nm toujours pour des particules en or. Les dimensions et la masse de l'anti-biotine sont plus importantes que celles de la streptavidine. Cependant, nous avons constaté pour ces différents couples, une limite de détection plus faible en concentration pour la streptavidine que pour l'anti-biotine ; que ce soit pour des particules en or ou en argent. Cette détection plus faible pour la streptavidine est due à la valeur de la constante de liaison (association) confinée à la surface $K_{a,surf}$ qui est plus grande que celle de l'anti-biotine. Ces deux caractéristiques sont liées ; c'est-à-dire que plus la valeur de $K_{a,surf}$ sera élevée plus la limite de détection sera faible et inversement. On retrouve le détail de ces expériences dans nos publications portant sur la détection d'espèces biologiques [103, 104] (Voir également l'annexe E). Ces résultats sont également en cohérence avec les résultats obtenus par l'équipe de Van Duyne avec sa technique NSL sur le même type de molécules [97, 95]. Forts de ces résultats sur les biomolécules (oligoprotéine, vitamine et anticorps) nous avons décidé de nous intéresser à des molécules chimiques de très petites tailles.

-
- [103] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Biological and chemical gold nanosensors based on localized surface plasmon resonance*, *Gold Bulletin* **40** (2007), no. 3 240–244.
 - [104] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J.-S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle*, *J. Micros.* **229** (February, 2008) 270– 274.
 - [97] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc* **124 No. 35.** (2002) 10596–10604.
 - [95] J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion*, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), no. 8 1772 – 1780. Optical biosensors ;.

3.3.4 Résultats en chimie : alcanethiols et polyélectrolytes

De manière équivalente au capteur biologique, le capteur chimique, est composé d'une monocouche de molécules chimiques sondes adsorbées de manière covalente sur une surface, il peut également être constitué de la nanoparticule métallique elle-même (or ou argent). Les molécules adsorbées doivent posséder une certaine affinité pour une autre espèce chimique bien spécifique. En considérant des molécules cibles en solution, le dispositif doit réagir ou non en fonction de la présence ou de l'absence de reconnaissance entre les différentes molécules. Pour obtenir une efficacité optimale, il nous semble évident que le capteur ne doit pas réagir avec la molécule cible qui n'est pas celle pour laquelle le système a été conçu. Cette propriété est appelée la sélectivité du capteur chimique. Dans nos études nous nous sommes intéressés aux alcanethiols et aux polyélectrolytes.

En effet les monocouches auto-assemblées de thiols sont d'un très grand intérêt général pour la création de nouveaux matériaux fonctionnels. Les deux avantages de ces monocouches sont qu'elles forment des films denses, très ordonnés, étroitement liés (Fig. 3.16) et qu'elles fournissent un simple motif pour la mise sur pied sélective de propriétés chimiques de surface. Nous avons pu démontrer, en étudiant trois alcanethiols possédant des longueurs de chaîne différentes (Fig. 3.17), que la lon-

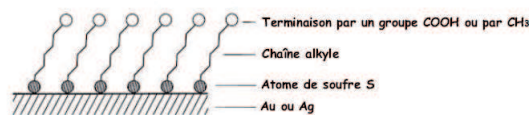


Figure 3.16 : Schéma simplifié d'une couche dense de thiols sur une surface or ou argent, la terminaison de chaque thiol peut varier comme on peut le voir sur la figure.

gueur de la chaîne influait sur la résonance plasmon. Nous avons également remarqué le même phénomène que pour les molécules biologiques, c'est-à-dire que la masse et les dimensions jouent un rôle important sur l'amplitude du décalage spectral de la résonance plasmon. Pour l'alcanethiol ayant la plus grande chaîne et la masse la plus élevée (hexadécane-thiol), le décalage est plus important que pour les autres et ainsi de suite. De plus, nous avons constaté que pour l'alcanethiol possédant la plus faible longueur de chaîne (octane-thiol), la limite de détection est plus faible que pour les autres et qu'il possédait une plus grande valeur de $K_{a,surf}$. Nous retrouvons le même phénomène que pour les molécules biologiques. La table 3.2 résume les résultats obtenus sur les thiols.

Nous avons effectué des mesures sur des nanoparticules d'or nous permettant de les comparer à celles obtenues sur l'argent. Nous avons constaté que l'argent offrait toujours une meilleure sensibilité que l'or, ce qui ne nous surprendra pas, après la remarque que nous avons faite à l'occasion de l'étude menée avec les molécules biologiques. On notera cependant qu'en pratique, l'or sera souvent préféré car il ne s'oxyde pas à l'air ambiant et il est très peu toxique pour les applications biologiques. Nous avons rendu compte d'une partie de nos travaux sur les thiols dans une publication [106] que l'on trouvera en annexe E.

Toujours dans un souci de détection de couche moléculaire de plus en plus fine, nous avons effectué des expériences d'extinction sur des polyélectrolytes. Le poly(diallyldiméthyl

[106] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance*, *Surf. Sci.* **601** (2007) 5057–5061.

Nanodisques d'argent	Octanethiol	Dodécanethiol	Hexadécanethiol
LOD	3 μM	9 μM	14 μM
$K_{a,surf}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^3 M^{-1}$	$1,03 \pm 0,2) \times 10^3 M^{-1}$	$8,3 \pm 0,3) \times 10^2 M^{-1}$
Nb thiols/NP	24570	12530	7575
Nb total thiols	$1,91 \times 10^8$	$9,75 \times 10^7$	$5,89 \times 10^7$
Nanodisques d'or	Octanethiol	Dodecanethiol	Hexadécanethiol
LOD	8 μM	16 μM	21 μM
$K_{a,surf}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^3 M^{-1}$	$(7,8 \pm 0,3) \times 10^2 M^{-1}$	$(7,1 \pm 0,3) \times 10^2 M^{-1}$
Nb thiols/NP	25100	12680	7640
Nb total thiols	$1,95 \times 10^8$	$9,87 \times 10^7$	$5,95 \times 10^7$

Table 3.2 : Tableau des LOD des différents alcanethiols, valeurs de $K_{a,surf}$ correspondantes, nombre de Thiols par nanoparticule (NP) et nombre total dans le spot de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, pour les nanodisques d'or et d'argent.

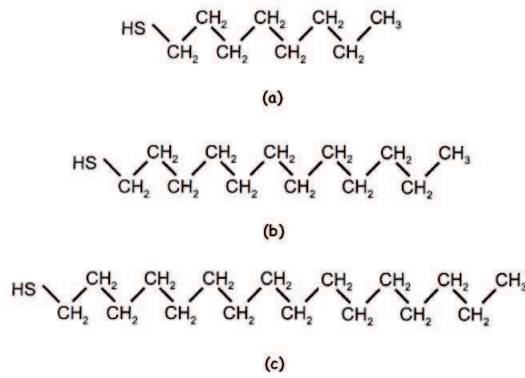


Figure 3.17 : Formules chimiques des thiols étudiés : (a) octanethiol, (b) dodécanethiol et (c) hexadécanethiol.

ammonium) (PDDA) et le polystyrène sulfonate (PSS) sont des polyélectrolytes qui sont chargés respectivement positivement et négativement. Ces polymères se fixent en formant des liaisons électrostatiques sur différents types de molécules ; dans notre cas : ce seront sur les sites carboxylates (COO-) du MUA et ensuite sur des dépôts alternatifs de PDDA et PSS. Ces polyélectrolytes sont très utilisés comme contacts dans les transistors organiques à effet de champ ou encore comme couche anodique dans les diodes organiques (OLED : Organic Light-Emitting Diode en anglais). Les polyélectrolytes sont également utilisés pour la dépollution de l'eau. Enfin et surtout, nous avons choisi ces polyélectrolytes pour tester la sensibilité de nos nanocapteurs car ils possèdent une épaisseur de couche inférieure à 1 nm. Les résultats des mesures de décalage spectral obtenus par la méthode classique (nanodisque) sur une bicouche PDDA-PSS et deux bicouches PDDA-PSS permettent de calculer les épaisseurs par l'équation 3.4, en faisant une moyenne des résultats pour les nanodisque d'or et d'argent, on trouve une épaisseur de bicouche de ~ 1 nm [106] analogue à celle donnée par la référence [107] qui est de 1,3 nm.

Nous avons également effectué le même type de mesure ; mais cette fois-ci en utilisant un substrat innovant qui est constitué d'un ensemble de pointes en verre réalisées par une technique de lithographie holographique, puis par attaque chimique isotrope. Elles forment un réseau de $4\mu\text{m}$ de pas. Les pointes optiques intégrées sont fonctionnalisées par des sphères d'or de 40 nm de diamètre à leur extrémité, la succession des étapes amenant au résultat final de la fonctionnalisation jusqu'à la réalisation du spectre d'extinction sont résumés sur la figure 3.18. Avec ce procédé, nous arrivons à avoir en moyenne trois sphères actives au sommet de chaque pointe optique. Elles sont fonctionnalisées avec du MUA (1 mM). Avec ce dispositif nous avons détecté un nombre de molécules de MUA de $9,4 \times 10^5$ sur la surface de détection de $30 \times 30\mu\text{m}^2$. Avec le système constitué de nanodisques nous avons détecté $7,6 \times 10^7$. Cela signifie que le nouveau dispositif conçu par nos soins est ~ 100 fois plus sensible.

Nous avons répété également les études sur les bicouches PDDA-PSS avec le même succès. Les résultats détaillés de ces expériences sont disponibles dans une publication récente [108] et en annexe E.

Pour achever ce paragraphe important sur les nanocapteurs LSPR, je vais décrire une étude en OCP que nous avons effectuées dans une configuration de SNOM à ouverture avec régulation par force de cisaillement.

3.3.5 Résultats en OCP

Nous avons utilisé le réseau de nanodisques d'or pour la détection de molécules en champ proche optique (résonance à 630 nm). La résonance plasmon de nos nanoparticules d'or est déjà accordée avec la source d'excitation, un laser He-Ne (632.8 nm), puisque nous avons déjà conçu notre échantillon afin de répondre à cette exigence des mesures champ proche. Le principe de cette détection de diverses molécules avec un SNOM à ouverture à pointe polymère a été d'enregistrer une image optique avant et après chaque étape de

[107] F. Caruso, *Nanoengineering of particle surfaces*, *Advanced Materials* **13** (2001), no. 1 11–22.

[108] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, G. Léronnel, J. Plain, and P. Royer, *Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips*, *Surf. Sci.* **602** (2008) L119– L122.

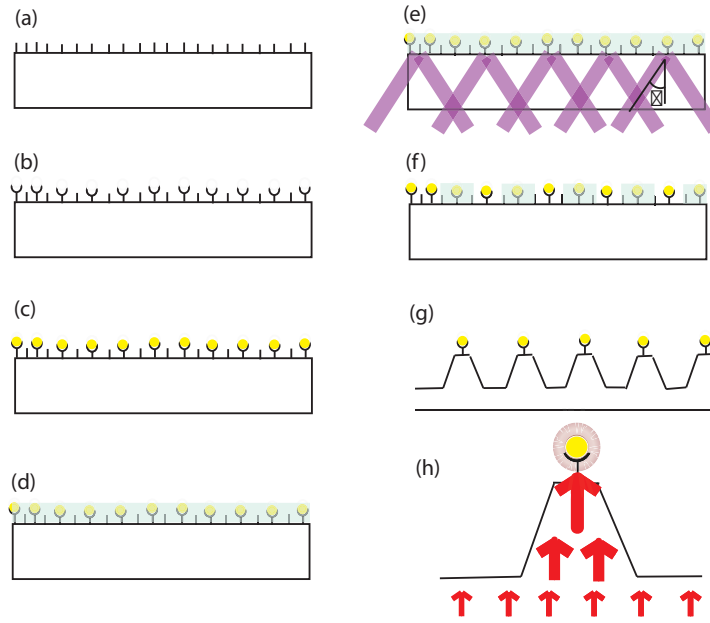


Figure 3.18 : Les trois phases de la fabrication des pointes plasmoniques intégrées (a),(b),(c) fonctionnalisation ; (d),(e),(f) réalisation du réseau holographique ; (g),(h) attaque chimique isotrope et résultat final

fonctionnalisation et de mesurer le contraste optique associé à chaque image. Les résultats présentés à NF09 en septembre 2007 ont donné lieu à publication [104], que l'on retrouvera également en annexe E. Sur les images obtenues au-dessus d'un plot d'or, nous avons remarqué une diminution du contraste optique après chaque étape de fonctionnalisation confirmant la détection des molécules. Ce phénomène est dû à la diminution de la diffusion de la nanoparticule d'or à la longueur d'onde d'excitation. Ceci s'explique par le fait, que le maximum de diffusion de la nanoparticule d'or se décale vers les grandes longueurs d'onde après adsorption des différentes molécules, alors que la longueur d'onde excitatrice reste fixe. Nous avons eu une bonne résolution des images optiques qui a permis de résoudre les plots d'or de 90 nm de diamètre et distants de 250 nm. Ceci constitue l'avantage principal du SNOM par rapport à une détection en microscopie confocale. Nous pouvons donc considérer dans ce cas, une seule nanoparticule d'or comme un nanocapteur d'espèces biologiques ou chimiques.

3.4 Conclusion

Ce chapitre présente l'évolution d'une recherche au départ entièrement dédiée à l'instrumentation de l'optique de champ proche vers des applications en nanospectroscopie. Les intéressantes propriétés des métaux nobles qui acceptent les résonances de plasmons, sont

[104] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J.-S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle*, *J. Microsc.* **229** (February, 2008) 270– 274.

prises en valeur par les études systématiques, des propriétés optiques en champ lointain, mais aussi en champ proche de particules métalliques de forme et de dimension parfaitement contrôlées par lithographie électronique. Ce procédé qui a révolutionné notre façon d'appréhender l'étude des plasmons de surface localisés, permet d'adapter parfaitement la résonance plasmon à un besoin particulier. Nous avons en quelque sorte mis en pratique les résultats établis par Johan Grand sur les propriétés optiques des particules métalliques lithographiées. Les études qu'il a initiées ont ouvert trois voies de recherche : la spectroscopie Raman exaltée de surface, l'étude de l'interaction fluorophore-particule métallique et la spectroscopie d'extinction avec ses applications dans les nanocapteurs chimiques et biologiques que j'ai poursuivie avec Grégory Barbillon. Pour cette dernière application, toutes les expériences que nous avons menées se sont avérées concluantes, aussi bien en champ lointain qu'en champ proche. Nos résultats supportent la comparaison avec ceux de l'équipe de Van Duyne sur des études comparables mais avec des substrats différents. Nous avons également mis au point une méthode originale de fabrication de réseaux de pointes plasmoniques en verre offrant des sensibilités encore meilleures (deux ordres de grandeur) que les substrats réalisés par EBL. Nous avons obtenu d'excellents résultats théoriques avec la méthode FDTD qui confortent les résultats expérimentaux. Néanmoins, nos études gardent encore un fort caractère académique, et malgré un nombre toujours plus important de publications dans le domaine des biocapteurs en général, il y a encore peu d'applications commerciales de ces capteurs pour les diagnostics cliniques. Les raisons sont, la plupart du temps, liées à une question fondamentale non résolue sur l'immobilisation, l'orientation et les propriétés spécifiques des biomolécules fixées sur la surface du transducteur. Pour qu'un nouveau type de biocapteur soit viable, il faut que ses qualités soient nombreuses : une bonne précision, une grande reproductibilité d'un échantillon à l'autre, une grande sensibilité analytique, une spécificité optimale et une bonne stabilité de la calibration, tout cela sans dérive temporelle. Il doit aussi pouvoir enregistrer l'interaction de manière quasi-continue, utiliser de faibles volumes d'échantillon et permettre la réversibilité de l'interaction étudiée, tout en ménageant sa taille, son prix de revient et sa facilité d'utilisation en vue d'une éventuelle commercialisation. Toutes ces remarques sont bien évidemment à méditer, elles permettent de mesurer en quoi la tâche est encore loin d'être achevée et que pour arriver à ce que finalement notre travail puisse aboutir à une réelle application pratique, il devra encore s'écouler du temps.

Conclusion générale et perspectives

Ce mémoire constitue la synthèse de mes travaux scientifiques depuis 1985 ; le fil conducteur qui lie toutes ces années est contenu dans son titre “*Exaltations électromagnétiques, plasmons de surface localisés et champ proche optique*”. En effet à un moment ou à un autre de mon parcours, mes activités de recherche sont toujours en relation avec un des points du titre. Dire que cela est une volonté et le fruit d’une stratégie parfaitement élaborée de ma part pour mener ma carrière serait tout à fait prétentieux et déplacé. Les aléas de la vie professionnelle m’ont peut être souri et permis de rebondir. Je garde l’espoir qu’une part de compétences a tout de même été nécessaire pour y parvenir ! A l’heure du bilan qu’est le mémoire d’HDR, il est souhaitable d’examiner quelles traces vont laisser les travaux présentés ici à la postérité, et d’insister sur certaines originalités, s’il en existe, le long de ces pages.

Le chapitre 1, précise l’état des connaissances sur les effets électromagnétiques liés au SERS en 1989. La technologie de l’époque nous permettait déjà d’obtenir des substrats actifs SERS offrant des résonances de plasmon localisés, avec des rendements d’exaltation de l’ordre de 10^6 . Ne pouvant contrôler les formes de particules, il fallait faire varier la nature du substrat supportant les particules pour “*adapter*” les longueurs d’onde laser disponibles, aux résonances plasmons. La modélisation de l’effet SERS présentée dans un article de revue par Wokaun, basée sur une théorie quasi-statique, donnait l’expression du facteur d’augmentation en termes de facteurs de dépolarisation ; les effets de pointe étaient également pris en compte, une correction au premier ordre pouvait rendre compte également d’effets de volume³. Cette théorie, bien qu’approximative, donnait d’excellents résultats en comparaison avec l’expérience. Les résultats exposés dans ma thèse correspondaient à la fin d’un cycle de recherche consacré aux effets SERS électromagnétiques. L’état des possibilités tant calculatoires qu’expérimentales ne permettait plus d’évolution notable dans le domaine.

La première partie du chapitre 2, correspond à l’apparition des microscopes à sonde locale dans le paysage scientifique mondial et dans le mien également. Comme il est captivant d’être curieux, surtout des nouveautés scientifiques, je me suis empressé de m’intéresser à ses nouveaux microscopes. Leur potentialité en recherche en physique des surfaces et interfaces ne faisait aucun doute. Je me suis investi alors, avec toute l’équipe dijonnaise dans l’élaboration d’un microscope à effet tunnel électronique (STM pour Scanning Tunelling

3. Cette correction n’avait pas été prise en compte dans ma thèse, mais existait dans le papier de Wokaun.

Microscope) dans l'air et l'ultravide. Tous les aspects m'intéressaient, (à l'exception de la mécanique dont je ne possédais aucune notion) : de la physique des pointes, au traitement du signal de quelques nanoampères d'intensité, au système de balayage par céramiques piézoélectriques, à l'acquisition des images et leur manipulation, à la théorie de l'effet tunnel. Autant de problèmes à adresser pour nous satisfaire de la résolution atomique sur du graphite HOPG, voir les atomes n'était-ce pas merveilleux, rien que de bien banal de nos jours ! Avec mes deux collègues dijonnais de l'époque Laurent Salomon et Éric Lesniewska, nous pouvons dire, *"on l'a fait"*. Nous savions ce que contenaient notre électronique, notre logiciel d'acquisition, comment fabriquer nos pointes par coupure étirage ou par attaque chimique pour obtenir la résolution atomique à coup sur ! Ces détails n'apparaissent évidemment pas dans les publications, mais à l'époque, le microscope à effet tunnel électronique écrivait ses lettres de noblesse dans notre équipe et nous savions de quoi il en retournait. Il en a été de même pour le PSTM, le pendant optique du STM. Les deux appareils ont fini par être transférés à Spiral R & D sous ma coordination. L'étude de marché malheureusement, n'avait pas prévu l'arrivée du microscope à force atomique (AFM) qui a tué le PSTM dans l'œuf. Non pas que PSTM et AFM donnaient les mêmes informations, évidemment non, mais parce que, et j'en reste persuadé, les électroniques étaient tellement semblables, qu'il suffisait aux laboratoires intéressés, d'adapter une tête PSTM sur l'électronique de l'AFM. Un peu de pratique ensuite, permettait de fabriquer les fibres optiques effilées en s'inspirant des publications déjà parues.

La seconde partie du chapitre 2, toujours très instrumentale concorde avec mon arrivée à l'Université de technologie de Troyes et à la création du Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique. Pascal Royer et moi-même avons judicieusement baptisé le laboratoire, car de l'instrumentation optique, nous allions être contraints d'en développer de nouveau. La première thématique du laboratoire était *"microscopie et spectroscopie en champ proche optique pour l'analyse et la caractérisation à l'échelle sub-longueur d'onde des propriétés physico-chimiques des surfaces"*. Comme nous avons cessé rapidement les relations avec l'équipe de Dijon, les projets de recherches bâtis sur le principe du PSTM devenaient caduques et du même coup, il a fallu développer un autre dispositif de microscopie en optique de champ proche. Cette partie correspond à la description successive des diverses configurations expérimentales de microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture (s-SNOM pour scattering SNOM) développées sur la base d'un AFM standard à l'occasion des trois premières thèses de l'équipe spectroscopie du LNIO. Chaque configuration correspond à des besoins précis, par exemple, des mesures de fluorescence en champ proche de nanosphères dopées par un colorant. Durant toutes ces années, nous nous sommes évertués, voulant nous distinguer des autres groupes scientifiques internationaux, à garder une configuration en réflexion et même en rétrodiffusion pour observer des échantillons opaques. Le but était louable pour l'observation de biopuces à ADN par exemple, qui sont fabriquées sur substrat de silicium. Mais cette configuration est d'une grande complexité, surtout si l'on travaille dans le visible ; car dans ce domaine de longueurs d'onde, les pointes silicium des AFM ne sont pas transparentes et de ce fait, elles perturbent grandement le signal obtenu, en engendrant une dégradation du rapport signal à bruit. D'autre part l'encombrement inhérent au type d'AFM que nous avons choisi, nous obligeait à travailler sous incidence, ce qui ne favorisait pas la détection du signal diffusé

par l'extrémité de la sonde. On trouve les points positifs dans les résultats expérimentaux obtenus en transmission par Sakina Benrezzak, avec l'observation de la résonance plasmon d'une sphère d'or colloïdale déposée sur substrat de verre et visualisée en s-SNOM à différentes longueurs d'onde d'un laser Argon. On les trouve également dans notre contribution théorique à la compréhension du signal détecté par la sonde AFM d'un s-SNOM en mode vibrant, la prise en compte de la détection synchrone, des effets liés au balayage, des effets de la détection à des harmoniques plus élevées dans l'interprétation du signal champ proche. Le chapitre se termine par la mise au point d'une méthode de détection synchrone par comptage de photons, qui a permis à Séverine Diziain d'observer le spectre de fluorescence d'une sphère de latex de 100 nm de diamètre dopée avec du bodipy-fl avec un s-SNOM. Le s-SNOM connaît néanmoins de nos jours, une seconde jeunesse grâce au développement des techniques hétérodynes qui permettent de s'affranchir de la lumière diffusée par les particules voisines de celles de la zone de détection, tout en amplifiant le signal de champ proche. Il n'autorise pas en revanche, la diminution du champ lointain modulé par le corps de la sonde et le levier. Ce problème peut être atténué en utilisant des sondes plus fines, susceptibles de confiner et d'exalter le champ électromagnétique telles que des sondes homogènes en or. Malheureusement, le système hétérodyne ne permet pas d'être utilisé avec des signaux incohérents tels que la diffusion Raman. L'hétérodynage n'est donc pas la panacée pour la nanospectroscopie ; par contre il donne d'excellents résultats en s-SNOM pour l'étude de guides d'onde enterrés, dans la mesure de perte par exemple.

Le chapitre 3 est également divisé en deux grandes parties : la première constitue une étude optique et morphologique importante des substrats métalliques autorisant les résonances de plasmons de surface localisés et fabriqués par EBL. Les résultats majeurs à retenir sont la maîtrise de la reproductibilité de la taille et de la forme des particules permettant d'obtenir des pics de résonance plasmon plus fins et donc corrélativement des exaltations de champ plus importantes. La sensibilité de l'effet de forme sur le décalage spectral des résonances plasmons est d'autant plus importante, que la nanoparticule est asymétrique. La théorie FDTD, implémentée au LNIO par Alexandre Vial pour nos problématiques particulières, est une modélisation bien adaptée. Lorsque les 3 axes de l'ellipsoïde sont bien connus, on peut les déterminer de manière précise à l'aide des méthodes d'imageries MEB et AFM. La méthode FDTD permet un calcul en très bonne concordance avec les mesures de spectres d'extinction expérimentaux. En spectroscopie Raman, nous retiendrons que la position optimale de la résonance plasmon dépend de la géométrie des structures métalliques : pour des oblates, le maximum de gain est obtenu pour une longueur d'onde située à mi-chemin des longueurs d'onde excitatrice et Raman ; pour des particules ellipsoïdales, il est obtenu pour une résonance située proche de la longueur d'onde Raman. Ce gain optimal ne correspond donc pas à la position de la résonance plasmon comme on pouvait le penser dans les études présentées au chapitre 1 ; de ce fait la technologie EBL apporte indéniablement un plus, dans la compréhension de l'effet SERS électromagnétique. Enfin, notons que la mise en place d'un continuum de lumière pour la spectroscopie d'extinction locale et les premières expériences réalisées, constitue une avancée notoire pour l'étude des résonances plasmons localisés sur une particule unique en lumière blanche. Ces travaux qui recoupent la thèse de Johan Grand, ont donné lieu

à des applications en nanospectroscopie : le TERS pour Tip Enhanced Raman Scattering, spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe, travaux suivis par Marc Lamy de la Chapelle, les études de l'inhibition et de l'exaltation de luminescence par des nanostructures métalliques travaux suivis par Pierre-Michel Adam, Jérôme Plain et Rodolphe Jaffiol et enfin la voie que j'ai suivie celle des nanocapteurs LSPR.

La seconde partie du chapitre 3 leur est entièrement consacrée. Le principe physique du nanocapteur est d'utiliser l'extrême sensibilité de la résonance de plasmon de surface localisé de particules métalliques à leur environnement. L'observation par spectroscopie d'extinction du décalage spectral de celle-ci, permet de mettre en évidence l'adsorption de molécules. La réalisation physique du nanocapteur par EBL a permis de sélectionner une forme standard, constituée de nanodisques d'argent ou d'or de 50 nm d'épaisseur, de 90 nm de diamètre et espacés régulièrement de 250 nm : la résonance plasmon est voisine de 633 nm. La sélectivité du capteur est bien entendu dépendante de la fonctionnalisation des particules métalliques. Nous avons réalisé un ensemble de mesures de ce type, sur des couples de molécules tests en biologie (biotine/SA, biotine/anti-biotine) et en chimie (alcanethiols et polyélectrolytes) ; à chaque fois nous avons pu détecter la monocouche moléculaire, et pour le cas des polyélectrolytes, la bicouche moléculaire voisine de 1 nm. Toutes ces expériences s'appuient sur une théorie analytique qui permet d'exprimer les décalages $\Delta\lambda$ en fonction, soit de la variation d'indice local autour de la particule métallique (Δn), soit de la concentration ($[M]$) des molécules adsorbées. Cette théorie simple permet, de manière originale, d'obtenir à partir de la mesure de $\Delta\lambda$, la valeur de décroissance du champ évanescent (l_d) normal à la surface propre de la particule métallique composant le nanocapteur. Ce paramètre est d'importance pour le capteur LSPR, puisque c'est lui qui gouverne principalement sa sensibilité pour des couches très minces d'adsorbats. Une vérification par un calcul établi d'après une théorie complète (FDTD) prenant en compte tous les aspects électromagnétiques, confirme nos résultats, pour la forme et la nature de particule utilisée, $l_d = 6$ nm pour l'argent et $l_d = 15$ nm pour l'or. Un autre résultat remarquable de ces travaux est l'élaboration d'un nanocapteur LSPR d'un nouveau type, basé sur un substrat constitué d'un réseau de nanopointes en verre, fonctionnalisées par des colloïdes d'or (sphères de 40 nm) à leur extrémité. Il a permis d'augmenter d'un facteur **100**, la sensibilité de détection par rapport au nanocapteur LSPR obtenu par EBL. Enfin nous avons utilisé un SNOM à ouverture pour réaliser de l'imagerie de contraste sur un nanodisque, afin de visualiser l'adsorption de molécules à la longueur d'onde de 633 nm. La diminution du contraste optique après chaque étape de fonctionnalisation confirme la détection des molécules. Nous avons ainsi montré que chaque nanodisque peut être considéré comme un capteur unique.

Les perspectives envisageables et liées aux projets nanocapteurs sont de plusieurs ordres :

- poursuivre des études en champ lointain, en milieu liquide, ce qui nécessite un appareillage de micro-fluidique ;
- l'utilisation d'un continuum de lumière pour réaliser des spectres d'extinction locaux au-dessus d'un nanodisque en optique de champ proche ;
- toujours dans un souci d'intégration, pourquoi ne pas essayer de combiner les deux dispositifs précédents ;

-
- un quatrième développement en intégration serait d'utiliser les nanodisques d'or et d'argent comme support de fonctionnalisation de molécules dans un autre dispositif de détection intégrée, développé au laboratoire : le procédé SWIFTS (Stationary Waves Integrated Fourier Transform Spectroscopic Sensor).

Enfin dans le cadre de la thèse de Merlin Nsenkoue en cours *“Étude des effets de couplages électromagnétiques entre nanocristaux fluorescents fonctionnalisés et nanoparticules métalliques, application à la détection de molécules biochimiques”* que je codirige avec Pierre-Michel Adam, je souhaiterais utiliser les développements liés au dispositif champ proche ci-dessus. En effet, les mesures de luminescence ont été, jusqu'à présent, menées à l'échelle d'un ensemble de nanocristaux semi-conducteurs. Le signal de luminescence étant collecté sur un ensemble de nanocristaux répartis autour des nanoparticules métalliques, un effet de moyenne tend à minimiser l'influence des nanoparticules sur l'exaltation ou l'inhibition observée. Pour appréhender de manière plus précise cette interaction, il conviendrait de sonder un nombre réduit de nanocristaux, voire un nanocristal unique, en collectant le signal de luminescence dans la zone de champ proche.

Nous voyons donc que les applications en nanospectroscopie ne manquent pas et qu'à travers des collaborations déjà engagées et fructueuses avec Pascal Perriat de l'INSA de Lyon et les collègues de l'Université Claude Bernard chimistes et biologistes, nous souhaitons développer les aspects applicatifs de la nanospectroscopie : soit en spectroscopie d'extinction avec les nanocapteurs plasmons, soit en spectroscopie de fluorescence avec les nanocristaux.

Je suis également impliqué dans un certain nombre de projets connexes dont on trouvera le détail dans la partie 1 de ce mémoire.

Annexe A

Plaquette commerciale du Tunnelscan 512 Spiral R & D

Atomic scale imagery.



SPIRAL
introduces

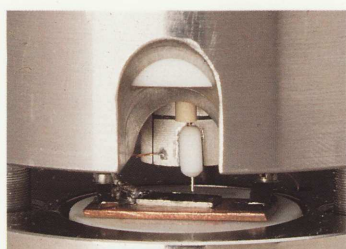
TUNNELSCAN
512

electronic scanning tunneling microscope

THE THEORY OF ELECTRONIC SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Since its first application in 1982, electronic scanning tunneling microscopy has proven to be a remarkable method for studying the topography and nature of plane surfaces at atomic resolutions.

The tunneling current is created by the characteristics which the electrons possess and which move over a distance of a few angströms in a vacuum or in air when a voltage is applied between the conducting electron donor element (sample or probe tip) and the electron collector (probe tip or sample).



Detail of the tip on graphite sample.

TUNNELSCAN 512 PRINCIPLE

A probe tip moves within a few angströms of the surface to be analyzed while a constant tunneling current is maintained. To achieve this, the scan head uses a piezoelectric tube to scan the probe tip above the surface along the x and y axes. Feedback on the z axis (corresponding to the tip / sample distance) keeps the current at a constant level; the z variations recorded provide the surface topography. The final image is reconstituted from a matrix of a number of points collected during the scan.

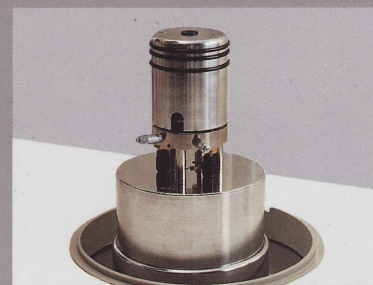
TUNNELSCAN 512 FEATURES

DIGITAL FEEL BACK LOOP

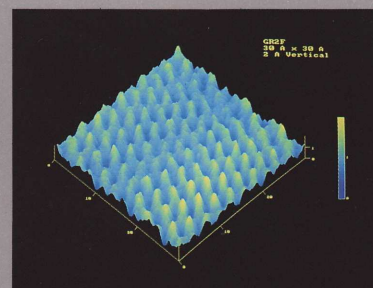
Digitization of the tunneling signal at each point of acquisition provides high feedback loop accuracy which maintains a steady tunneling current. This exclusive and original system developed by SPIRAL for the TUNNELSCAN 512 provides precision correction of the tunneling current and flexible control of the tip position.

16-BIT RESOLUTION

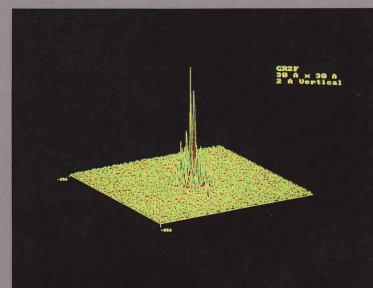
The choice of a 16-bit resolution for acquisition and piezo-electric motion control, linked to very low noise analog electronics, makes for optimal accuracy.



Microscopes' head and its base.



Graphite HOPG 30Å x 30Å high view.



Fast Fourier Transform 3 D.

SPECTROSCOPY

The spectroscopic system fitted to the TUNNELSCAN 512 allows the effects of topography to be differentiated from other surface properties.

FRONT PANEL ELECTRONIC COMMAND DISPLAY

A complete set of controlled parameters are displayed continuously, separate analog inputs and outputs are available.



TUNNELSCAN 512 workstation version.

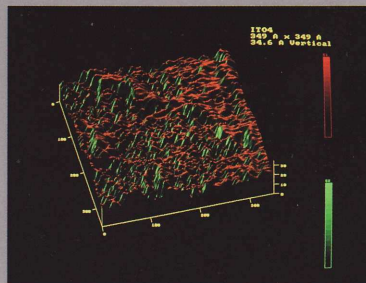
SOFTWARE

ACQUISITION

The functions commanding the acquisition are grouped on one screen. All the options and parameters can be selected by mouse driven pull-down menus and pop-up windows. This set-up provides user comfort with high-speed programming and parameter control.

IMAGING

Using RISK 1860 and TMS 38010 processor control, the computer enables images to be displayed with two light sources - in 512 x 512 pixels resolution - in a few seconds. Instantaneous display allows the user to quickly adjust the scanning parameters to obtain optimum image quality with the software. The same acquisition can be safeguarded at each stage in processing and height images can be compared on the same frame.

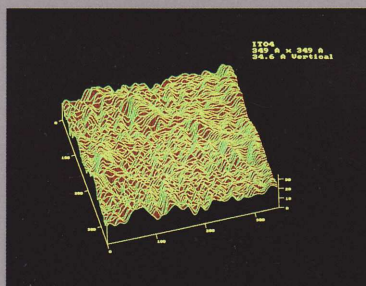


ITO (conducting glass) 350Å x 350Å
3D lightning with 2 light sources.

AUTOMATIC APPROACH

After coarse setting by micrometer adjustment, approach is performed by stepper motor. When the head preamplifier detects a tunneling current, it halts the motor and the digital feedback system controls the desired set-point current.

There is a front panel control light for monitoring tip approach and retreat.



ITO meshing view.



Microscope head with its shielding cap.

DESCRIPTION OF THE APPARATUS

The TUNNELSCAN 512 is part of the range of SPIRAL scanning tunneling microscopes which includes a high vacuum scanning tunneling microscope and the photon scanning tunneling microscope.

As manufacturer of the TUNNELSCAN 512, SPIRAL can adapt the system to meet any requests for modification.

Each software update shall be made available free of charge to provide users with a constantly optimized system.

The system comprises a scan head and its base, control and feedback electronics, acquisition and data processing systems linked to two VDUs.

The technical characteristics and the acquisition and imaging software design place the TUNNELSCAN 512 at the top end of the range. It comes in two versions to suit your different requirements.

WORKSTATION VERSION

Fully integrated workstation specially designed for perfect ergonomics and the ultimate in image presentation.

DESKTOP VERSION

Fully integrated command and control features in an extra flat rack. The computer is presented either in TOWER or DESKTOP version.

OPTIONAL ACCESSORIES

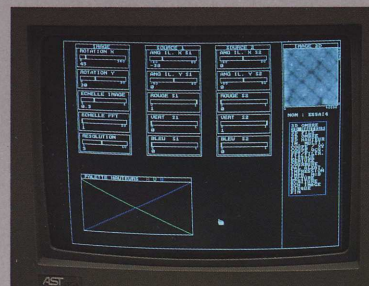
- heads for different scanning ranges
- tungsten tips
- iridium alloyed platinum tips
- Canon FP 510 ink jet color printer 260 000 colors.
- TOWER version for 486 33 MHz computer.
- Vibration isolation support, desktop or complete.
- Mitsubishi frame copier (hard copy).
- NEC MULTISYNC 5D (20") 1024 x 768 non interlaced VDU.

The technical specifications of the TUNNELSCAN 512 are subject to change without notice.

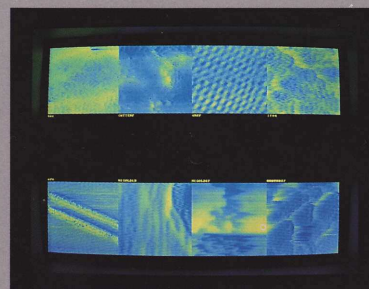
The TUNNELSCAN 512 was developed in collaboration with the scanning tunneling microscopy group of the University of Burgundy under Professor J.P. GOUDENNET.

SPIRAL RECHERCHE & DEVELOPPMENT

Société de Produits pour l'Industrie, la Recherche et les Analyses de Laboratoires
BP 1408 21051 DIJON Cédex FRANCE
3 rue des Mardors. 21560 COUTERNON FRANCE
tél 80 47 56 50. télex 350 585 F. fax 80 36 07 88
R.C.S. DIJON B 325 804 219



Imagery management screen.



Multiple imaging
(8 simultaneously images on display).

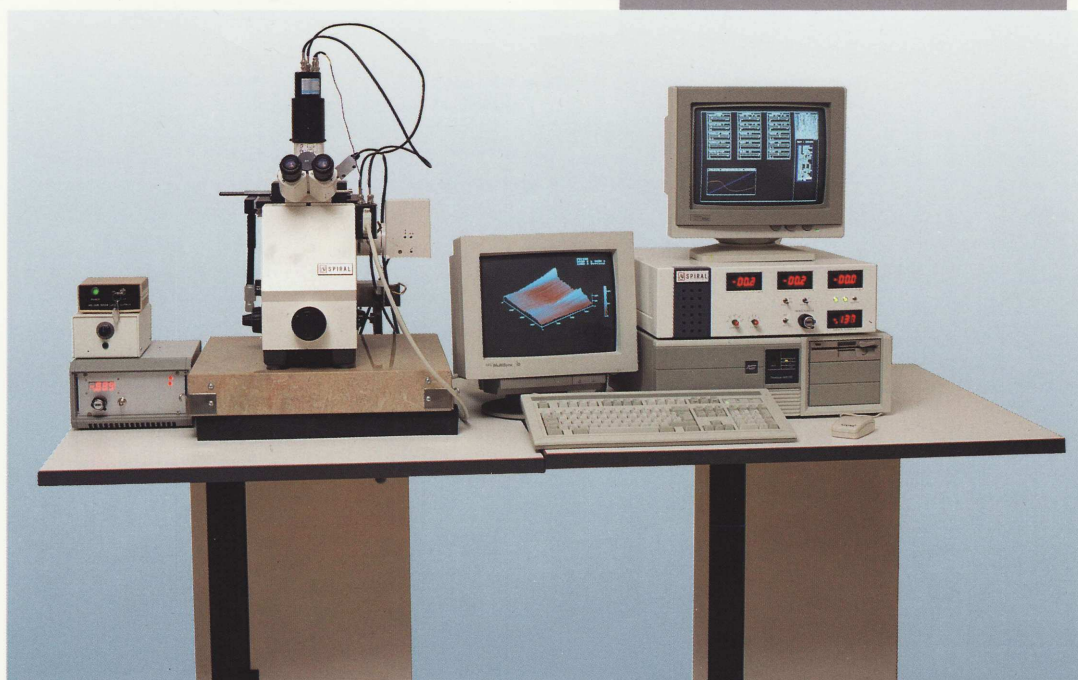


Microscope head with dust protect.

Annexe B

Plaquette commerciale du PSTM 1 Spiral R & D

The light tunneling effect.



SPIRAL
introduces

PSTM 1
photon scanning tunneling microscope

PHOTON SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

Electron scanning tunneling microscopy (ESTM) has proved itself a powerful technique for topographic and spectroscopic studies of a wide range of surfaces.

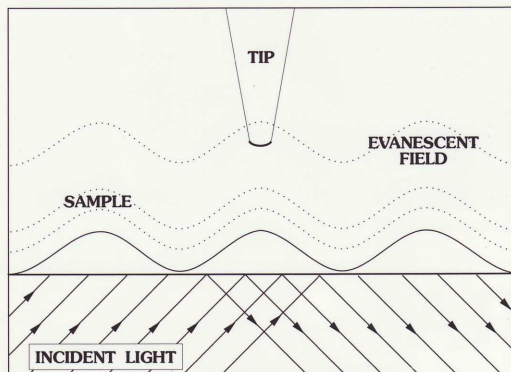
This technique allows atomic resolution imaging of surfaces in vacuum, air or water.

Surface properties are measured via the electron tunneling current which varies exponentially with the distance between the metal probe tip and the conducting sample.

Photon scanning tunneling microscopy (PSTM) employs the exponentially varying current of otherwise totally internally reflected photons tunneling across the gap from sample to tip.

The angle of incidence of light directed onto the sample surface is made greater than the critical angle for total internal reflection so as to create an optical evanescent field in the tunneling gap analogous to the electronic evanescent wavefunction in ESTM.

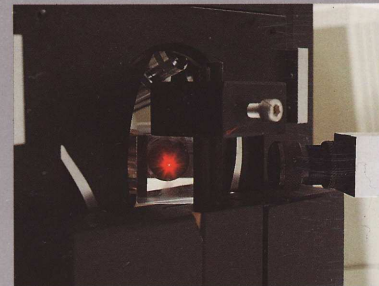
A sharpened optical fiber is used as a probe tip and collects the light tunneling from the sample which is placed on or forms the total internal reflection surface.



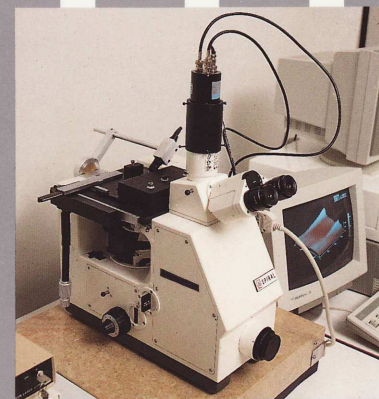
Schema of PSTM

MAIN FEATURES OF PSTM

- Better resolution than conventional optical microscopes. Typically 10 nm laterally (x, y) and 1 nm vertically (z).
- Images nonconducting samples.
- Quantitative image data in three dimensions.
- Application of all classical optical spectroscopic techniques (fluorescence, photoluminescence, Raman, absorption, etc.)
- Completely nondestructive method of surface analysis.



Laser on sample.



PSTM Microscope.

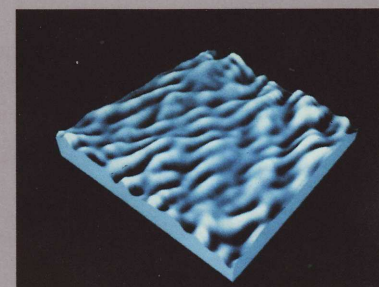


Image of the surface of a fluore glass.
(Scan range $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

APPLICATIONS

- Sample materials: biological, polymer, optical materials.
- Surface roughness evaluation.
- Surface stress profiling via simultaneous imaging and spectroscopy.
- Surface index of refraction mapping.
- Surface chemical mapping using various spectroscopies.
- Thin film studies.
- Nanostructure studies.
- Optical waveguide studies.

The photon scanning tunneling microscope was developed in the Submicron Physics Group of Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, by Drs. T.L. FERRELL, R.J. WARMACK and R.C. REDDICK with additional development in collaboration with the Scanning Tunneling Microscopy team of the University of Burgundy (Dijon, France) with Drs. J.P. GOUDONNET, F. de FORNEL, L. SALOMON and E. LESNIEWSKA.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- R.C. REDDICK, R.J. WARMACK, and T.L. FERRELL, "New Form of Scanning Optical Microscopy", Phys. Rev. B 39, 767 (1989).
- R.C. REDDICK, R.J. WARMACK, D.W. CHILCOTT, S.L. SHARP, and T.L. FERRELL, "Photon Scanning Tunneling Microscopy", Rev. Sci. Instrum. 61 (12), 3669 (1990).
- F. de FORNEL, J.P. GOUDONNET, L. SALOMON and E. LESNIEWSKA, "An Evanescent Field Optical Microscope" SPIE Proceedings, PARIS OPTO, 25 April, 1989.
- D.P. TSAI, H.E. JACKSON, R.C. REDDICK, S.H. SHARP, and R.J. WARMACK, "Photon Scanning Tunneling Microscopy Study of Optical Waveguides", Appl. Phys. Lett 56, 1515 (1990).
- M.A. PAESLER, P.J. MOYER, C.J. JAHNCKE, C.E. JOHNSON, R.C. REDDICK, R.J. WARMACK, and T.L. FERRELL, "Analytical Photon Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. B 42, 6750.

PRESENTATION

WORKSTATION VERSION

Fully integrated workstation specially designed for perfect ergonomics.

Composed of two separate modules:

- microscope integrated in a command and control panel
- complete vibration isolation table

COMPACT VERSION

In this presentation of the microscope, the control and command elements are fully integrated in an extra flat rack designed to be placed on the desktop and in the 486 33 MHz E DESKTOP version.

- vibration isolation table (optional)

OPTIONAL ACCESSORIES

PSTM

- heads for different scanning scales
- interchangeable prisms
- optical tips
- Canon FP 510 ink jet color printer 260 000 colors
- TOWER version for 486 33 MHz computer
- Vibration isolation support desktop or complete
- Mistubishi frame recopier
- NEC MULTISYNC 5D (20") 1024 x 768 non-interlaced VDU

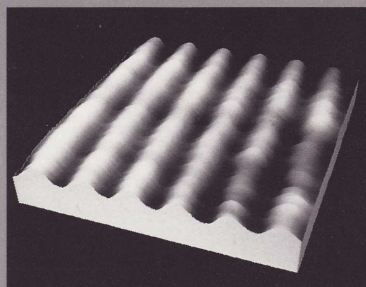
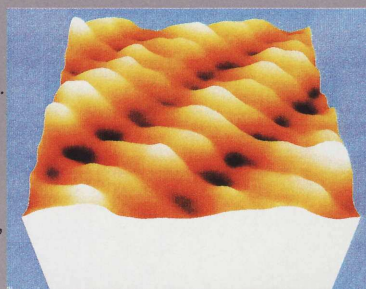


Image of a "live" interference pattern seen on the surface of the prism.



Cross grating on Silica 5 μ m x 5 μ m.

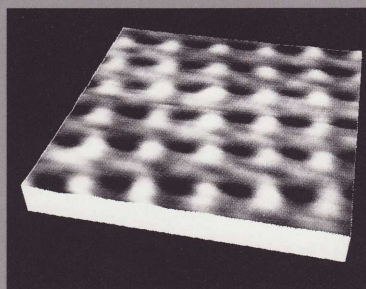


Image of a cross grating in photoresist. The line spacing 1 μ m.

PSTM 1
Photon scanning tunneling microscope
TECHNICAL CHARACTERISTICS

PSTM HEAD			
RESOLUTION	10 nm lateral 1 nm vertical	LIGHT SOURCE	UV visible and IR
SAMPLE DIMENSIONS	25 mm x 25 mm typical	MICROSCOPE BASE	upright or inverted optical microscope
APPROACH SYSTEM	stepper motor	x y SAMPLE STAGE	manual, crossed roller bearings
SCAN SYSTEM	piezoelectric tube tube scanner	SAMPLE MOUNTING	sample slide coupled to interchangeable prisms
STANDARD SCAN	20 μ m xy axes 3 μ m z axis	ACCESSORIES	100 PSTM tips calibration sample tweezers interchangeable prisms optical coupling gel
DETECTION SYSTEM	photo-multiplier tube		

PSTM CONTROL SYSTEM			
x, y, z SCAN VOLTAGES	+/- 10 V and +/- 150 V (16-bits resolution)	COMPUTER SYSTEM	IBM PC 486 33 MHz compatible
TIP BIAS VOLTAGES (ESTM)	+/- 4.5 V or +/- 10 V (16-bits resolution)	COPROCESSORS	i860 (scanning) 34010 (graphics) i486 Bus
EXTERNAL INPUTS	z voltage and tip bias modulation	STANDARD PERIPHERALS	5.25" 1.2 Mb or 3.5" 1.44 Mb disk drive 2 serial ports 1 parallel port mouse 1024 x 768 (256 colors) graphics board 2 high resolution VDUs (1024 x 768, 14", 8514/A)
FEEDBACK LOOP	digital feedback with proportional and derivative gain		
SCAN RATE	0,2 ms to 200 ms per point		
SAMPLING RATE	25 kHz to 50 kHz		
COARSE TIP APPROACH CONTROL	stepper motor controller set point selection		
A/D RESOLUTION	16 bits <i>tunnel</i> signal resolution	OPTIONAL PERIPHERALS	CANON FP510 (color) printer (ink jet 260k colors) for hardcopy 20" non-interlaced 1024 x 768 high definition VDU for images

ESSENTIAL SOFTWARE FEATURES

OPERATING SYSTEMS: - MS DOS - UNIX
(i486) (i860)

MAIN ACQUISITION FEATURES:

- Constant image display during scanning
- Possibility of modifying some parameters during scanning
- Simultaneous acquisition of a topographical image and spectroscopic image
- Image storage if satisfied
- i and z signal visual display on scope
- Out and return acquisition
- Visual display of a single scan line
- Positionning at a given point of the sample with the mouse

MAIN IMAGE PROCESSING FEATURES:

- FILTERING:
 - 2-D Fourier transforms
 - Wiener filter
 - Suppression of specific frequencies
 - Convolutions
- TOP VIEW IMAGE
- DERIVATIVE
- SECOND DERIVATIVE
- INTERPOLATION / EXTRAPOLATION

MAIN DISPLAY FEATURES:

- Line plot
- 2-D height
- 2-D with lightning
- 3-D hidden face height
- 3-D lit hidden faces
- 2 light sources
- x, rotation
- Palette ajustment
- Profile measurement
- Tilting
- Cross section selection
- Comparison (8 images)

The technical specifications of the PSTM 1 are subject to change without notice.

SPIRAL RECHERCHE & DEVELOPPMENT

Société de Produits pour l'Industrie, la Recherche et les Analyses de Laboratoires
 BP 1408 21051 DIJON Cédex FRANCE
 3 rue des Mardors. 21560 COUTERNON FRANCE
 tél 80 47 56 50. télex 350 585 F. fax 80 36 07 88
 R.C.S. DIJON B 325 804 219

Annexe C

Principales publications : Travaux de Thèse

Substrate effects on the surface-enhanced Raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles

J. P. Goudonnet,* J. L. Bijeon, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell

Health and Safety Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831

(Received 26 January 1990; revised manuscript received 20 June 1990)

The effects of the local dielectric environment on the surface-enhanced Raman-scattering enhancement factor of benzoic acid adsorbed on silver oblate spheroids are studied experimentally and modeled theoretically. Silver-island films were annealed to produce spheroidal-shaped particles which exhibit well resolved resonances in absorption spectra. These resonances are shifted in different amounts by the depolarizing interaction with the substrate. An additional dielectric film has been deposited between the particles and substrate in order to measure the effects of proximity on the surface-enhanced Raman signal. Experimental observations on germanium and silicon are presented and found to be in agreement with calculations involving only the surface-plasmon excitation on the particles.

I. INTRODUCTION

The enhancement in surface-enhanced Raman scattering (SERS) from molecules adsorbed on roughened silver surfaces is associated with several characteristics which form the bases for many of the experimental and theoretical efforts to explain the enhancement.¹ The Raman-Stokes component of the dipole moment μ_{RS} of a molecule is²

$$\mu_{RS} = \tilde{\alpha}_{RS} \cdot \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, \omega) \exp -i(\omega - \omega_V)t,$$

where $\tilde{\alpha}_{RS}$ is the Raman-Stokes polarizability, $\mathbf{E}_l(\mathbf{r}, \omega)$ is the local-field intensity, ω the laser frequency, and ω_V that of the molecular vibration.

Given this scheme, the total enhancement is postulated to be the result of a combination of several electromagnetic and chemical effects between the molecule and the surface. The former enters into the theory through the local field, the latter through the molecular polarizability $\tilde{\alpha}_{RS}$. The contribution by each mechanism to the total enhancement depends on the type of molecule, the optical and chemical properties of the surface, and the experimental parameters such as sample-preparation conditions and excitation characteristics. One of the most important objectives of SERS research is to find ways of determining how much of the observed intensity is due to electromagnetic effects and how much to the molecular ones. Controversy still exists as to the relative importance of these induced mechanisms. Using standard detection techniques,³ or investigating the specific short-range mechanism of SERS (Refs. 4 and 5) it has been shown that plasma resonance is not essential for observation of Raman scattering by molecular monolayers.

On the other hand, in a previous work,⁶ by measuring SERS in an attenuated-total-reflection geometry we have shown that the dependence of SERS on the polarization and angle of incidence of the exciting light can be explained by considering only the excitation of localized plasmons.

The present study is a natural progression of our previous paper⁶ and we report an attempt at correlating the SERS spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate spheroids with the optical properties of the substrate upon which they reside.

Section II is a description of the experimental techniques used in our study and Sec. III describes briefly a model of the substrate effects on the surface-plasmon spectrum of the particulates and their influence on the enhancement of the Raman-scattering cross section. In Sec. IV we give a comparison of the theory and data, while in Sec. V we give our conclusions.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

A. Optical measurements

In order to test the effects of substrates on the Raman enhancement mechanisms involved in silver particulates, we have used two types of materials as underlying films, namely, silicon and germanium. The optical constants of these materials are drastically different in the visible range so that the resonances in absorption spectra of the particulates are expected to be shifted differently. Graphite has already been studied in a similar type of experiment.³ A direct comparison of the experimental data reported in Ref. 3 and our present studies will be given in Sec. III.

Silicon and germanium chips are opaque to visible light. In order to take absorbance measurements with a conventional spectrophotometer, evaporated thin films of these materials have been prepared on precleaned 2×2 cm² quartz microscope slides in a cryopumped electron-beam evaporator at a pressure of 1×10^{-7} Torr. The films were approximately 100 nm or greater which is thick enough to fully relax the electric field from the surface-plasmon excitation. Film thicknesses were measured using a quartz-crystal monitor positioned near the substrate. In order to test the effects of proximity of the

substrate, six thin films of high-purity silica were subsequently evaporated at 0.1 nm/s at a pressure less than 1×10^{-7} Torr. For each substrate their thicknesses ranged from 5 to 200 Å.

Then the silver films were formed by one evaporation of 4-nm high-purity silver followed by heat treatment at 200°C for 1 min. Higher temperatures were found to give more variation from sample to sample in the particulate shape. A schematic of the final structure is shown in the inset of Fig. 1.

The optical absorption of these films was measured by transmission in a dual-beam spectrophotometer (Shimadzu⁷) equipped with polarizers which could be oriented either parallel (*p* polarized) or perpendicular (*s* polarized) to the plane of incidence. The reference beam contained a slide identical to the sample but without a silver film.

B. SERS measurements

SERS data were obtained with a microprocessor-controlled SPEX Model 1403 Raman Spectrometer in conjunction with a Spectra Physics Model 1066 argon-ion laser and a Coherent-Innova 90 krypton-ion laser. To measure the variation of SERS on the samples, we deposited a monolayer of adsorbed molecules of benzoic acid whose SERS spectrum is well characterized.⁸ One drop of an ethanol doping solution of benzoic acid was placed onto the film which was then centered on the vacuum chuck of a spin coater and spun at 3000 revolutions per minute for 20 seconds. This standard procedure results in a monolayer coverage of the film for a doping solution concentration of ≈ 0.1 mg/ml. Instead of conducting a detailed study of the Raman spectra over the entire wavelength range, we have concentrated on taking data on the

1005-cm⁻¹ line at low laser power to avoid problems caused by changes in the spectra induced by intense irradiation.

III. THEORY

The effects of the local dielectric environment on the surface-plasmon resonances of annealed metal-island films have been described previously.⁹⁻¹¹ Briefly, heat-treated metal-island films are modeled as oblate spheroids with the minor axis oriented in the direction of the normal to the substrate. For small particles (smaller than the wavelength of the incident radiation) Laplace's equation yields conditions for resonances determined only by the bulk dielectric function and the shape (minor-to-major-axis ratio) of the particles. Two fundamental modes of dipole oscillation can be observed, one which corresponds to a surface-plasmon mode along the minor axis ($l=1, m=0$) and one which corresponds to a surface-plasmon mode along the major axis ($l=1, m=1$).¹²

These resonances are shifted in different amounts by the depolarizing interaction with the underlying substrate. By using an analogy with the problem of a thin uniform dielectric film on a substrate, which can be calculated exactly, the magnitude of the effect may be approximated for spheroids. The details of the calculation and comparison with experiment can be found in Ref. 9.

Basically the quantities ϵ_{10} and ϵ_{11} , giving the conditions for resonance, in Eqs. (7) and (8) of Ref. 6 are modified in the same manner as for a continuous thin film, giving new positions and strengths for the resonances. The substrate upon which the silver particles are formed may influence their shape as a result of varying surface mobilities. To make sure that the particles will have the same shape for every underlying substrate on which they reside, each substrate was coated with an evaporated quartz film of a given thickness which, also, shifts the resonances of the particles as has been shown previously.⁹ The conditions for resonances as a function of the quartz thickness are given in Eqs. (16) and (17) of Ref. 9. The absorbance was calculated as

$$A = - \sum_{R=0}^1 \log_{10}[1 - N\sigma f(R)] ,$$

where $N = N_0 f(R)$ and

$$f(R) = (e^{-[(R_0 - R)^2 / 2R_0^2]}) / \sum_{R=0}^1 f(R) ,$$

where N_0 is the number of particles per unit area. The distribution of particle shapes was assumed to be Gaussian in R given by $f(R)$, centered at $R_0 = 0.25$ with a width of $R_0 = 0.06$.

It can be shown that the resonance is shifted to lower energies as the thickness of the SiO₂ film is thinner.¹³ The effect is short range (less than about 20 nm) since the surface-plasmon fields from the particles rapidly decay with distance.

To calculate the Raman scattering from molecules adsorbed onto the silver particles we have used a theory by

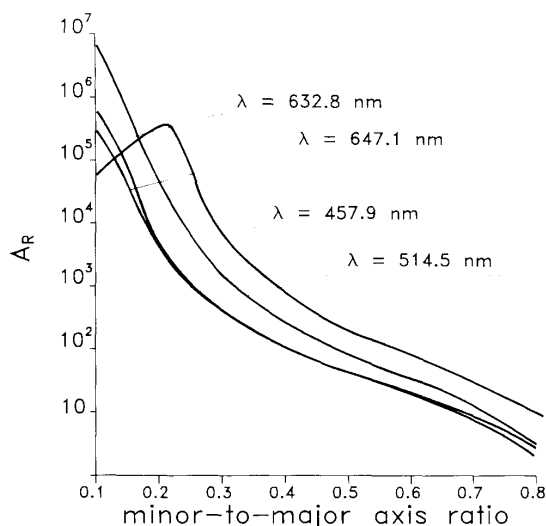


FIG. 1. Calculated electromagnetic enhancement of SERS vs shape of oblate silver particles for several wavelengths of the laser excitation. The electric field is directed along the major axis of the spheroid.

Wokaun¹⁴ with a formulation in terms of depolarization factors. This approach is equivalent to the approach first applied to the problem of SERS by Moskovits,¹⁵ McCall, Platzmann, and Wolff.¹⁶

The Raman scattering from a molecule adsorbed at the tip of one of the axes $2a$ and $2b$ of the spheroid along which the exciting field is applied can be deduced from the dipole moment $\mathbf{P}_e$ given by its components:

$$P_{e,u}(\omega_0) = \epsilon_0 \alpha_{c,uu}(\omega) E_{0,u}(\omega_0), \quad (1)$$

where $\alpha_{c,uu}$ is the diagonal element of the particle-susceptibility matrix which can be expressed as a function of the volume V of the particle, $\epsilon(\omega_0)$ the dielectric function of the particle, and A_u the depolarization factor which depends only on the shape of the particles. In Eq. (1), u represents either a or b direction.

The dipole $\mathbf{P}_e$ at the center of the particle produces a field $E_{\text{dip},u}$ at the adsorbed molecules expressed as

$$E_{\text{dip},u}(\omega_0) = \frac{2P_{e,u}(\omega_0)}{u^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (2)$$

This field polarizes the molecule and induces a dipole moment

$$\mu_{\text{mol}} = \alpha_{\text{mol}} \mathbf{E}_{\text{dip}}(\omega_0),$$

where α_{mol} is the molecular polarizability. Thus, as indicated in Ref. 14, the dipole moment μ_u at the Raman frequency ω_R is

$$\mu_u(\omega_R) = \epsilon_0 \alpha_{R,uu} E_{\text{dip},u}(\omega_0). \quad (3)$$

The excited molecule also polarizes the metal particle and produces a field at the center of the spheroid which can

be expressed as

$$E_u(\omega_R) = \frac{2\mu_u(\omega_R)}{u^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (4)$$

Using Eqs. (1) and (4) one obtains the particle dipole moment

$$P_{e,u}(\omega_R) = \epsilon_0 \left[\frac{V}{2\pi u^3} \right]^2 \left[\frac{\epsilon(\omega_R) - 1}{1 + [\epsilon(\omega_R) - 1] A_u} \right] \times \left[\frac{(\epsilon(\omega_0) - 1)}{1 + [\epsilon(\omega_0) - 1] A_u} \right] \alpha_{R,uu} E_{0,u}(\omega_0).$$

If

$$G(\omega) = \frac{V}{2\pi u^3} \left[\frac{[\epsilon(\omega) - 1]}{1 + [\epsilon(\omega) - 1] A_u} \right]$$

is the local-field-enhancement factor, then the radiated power integrated over the full solid angle is

$$W_R(\omega_R) = \frac{\mu_0 \omega_R^4}{12\pi C} |P_u(\omega_R)|^2 = |G(\omega_0)|^2 |G(\omega_R)|^2 W_{\text{mol}}(\omega_R),$$

where $W_{\text{mol}}(\omega_R)$ represents the total power scattered by an isolated particle. Note that the theoretical expression of $W_{\text{mol}}(\omega_R)$ can be ignored to calculate the Raman-enhancement factor in this particular geometry.

The enhancement factor $G(\omega)$ can be expressed as a function of the diagonal elements of the spheroid suscep-

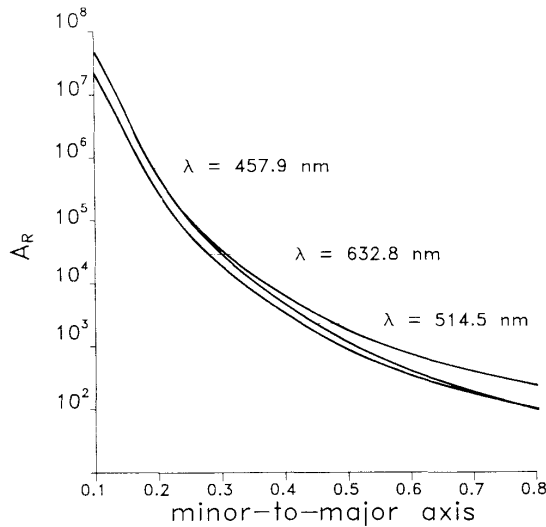


FIG. 2. Calculated electromagnetic enhancement of SERS vs shape of oblate silver particles for several wavelengths of the laser excitation. The electric field is directed along the minor axis of the spheroid.

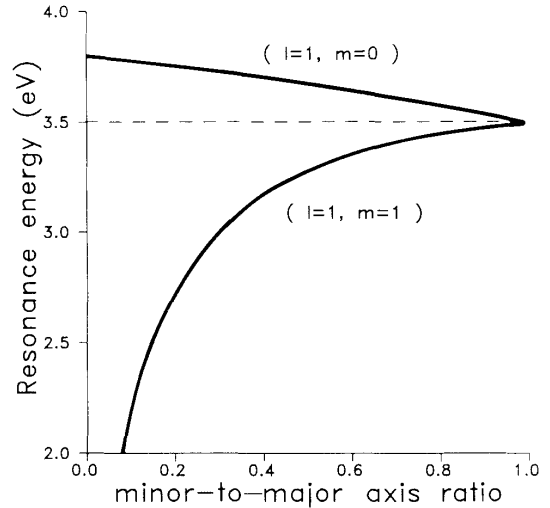


FIG. 3. Calculated positions of silver-oblate-spheroid resonances as a function of minor-to-major-axis ratio (R). Curve extending to low energies describes surface-plasmon excitation along the major axis ($l=1, m=1$) while the curve extending to high energies describes oscillations across the minor axis ($l=1, m=0$).

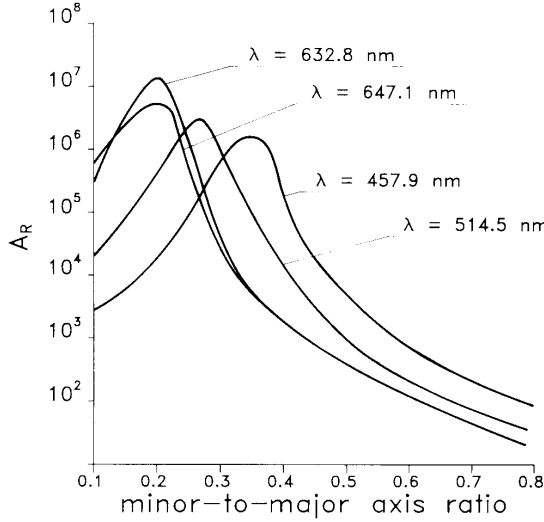


FIG. 4. Calculated electromagnetic enhancement of SERS vs shape of prolate silver particles for several wavelengths of the laser excitation. The electric field is directed along the major axis of the spheroid.

tibility matrix

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi u^3} \alpha_{v,uu}(\omega)$$

and A_{Raman} the Raman enhancement factor for an excited field directed along the u direction can be written as

$$A_{\text{Raman}} = \left[\frac{1}{2\pi u^3} \right]^4 \alpha_{v,uu}^2(\omega_0) \alpha_{v,uu}^2(\omega_R). \quad (5)$$

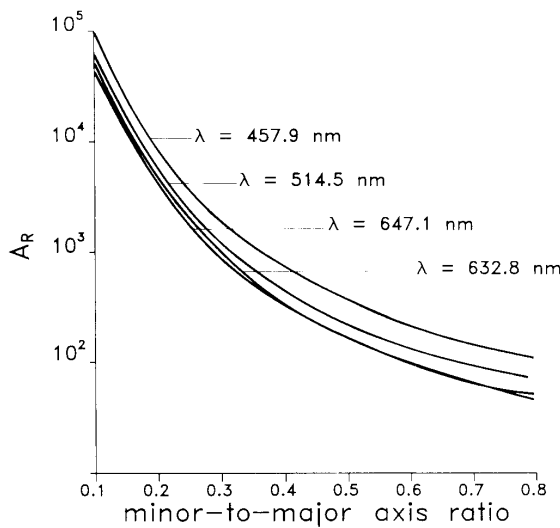


FIG. 5. Calculated electromagnetic enhancement of SERS vs shape of prolate silver particles for several wavelengths of the laser excitation. The electric field is directed along the minor axis of the spheroid.

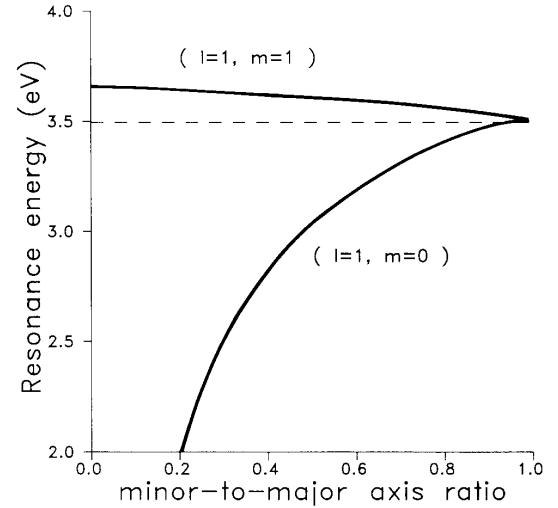


FIG. 6. Calculated positions of silver-prolate-spheroid resonances as a function of minor-to-major-axis ratio (R). Curves extending to low energies describe surface-plasmon excitation along the major axis ($l=1, m=0$), while the curves extending to high energies describe oscillations across the minor axis ($l=1, m=1$).

As mentioned in Ref. 14 this simple model for the Raman enhancement process neglects the effects of the electric field concentrated near the equator of the spheroid. This effect, called the lightning-rod effect,^{17,18} is easily calculated. By using standard boundary conditions the general expressions of the electric field at the equator of

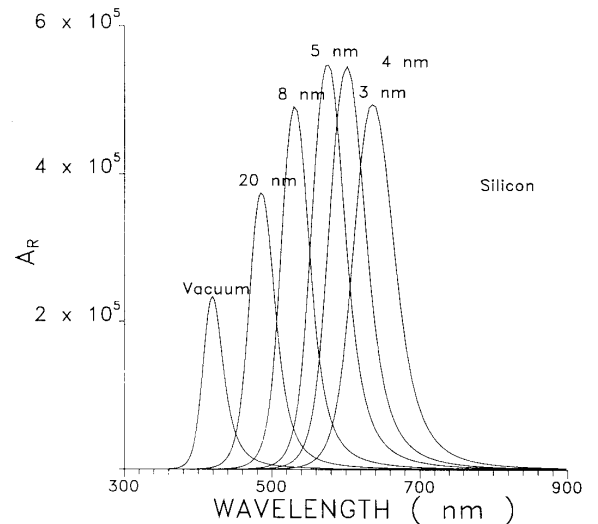


FIG. 7. Calculated Raman enhancement factor of oblate silver particles on a silicon substrate. The distance of the particle film from the substrate is varied using an intermediate and adjustable evaporated silver layer. On this figure d is the thickness of the silicon dioxide layer and λ is the wavelength of the incident-laser line. The electric field of the excitation is directed along the major axis of the particle.

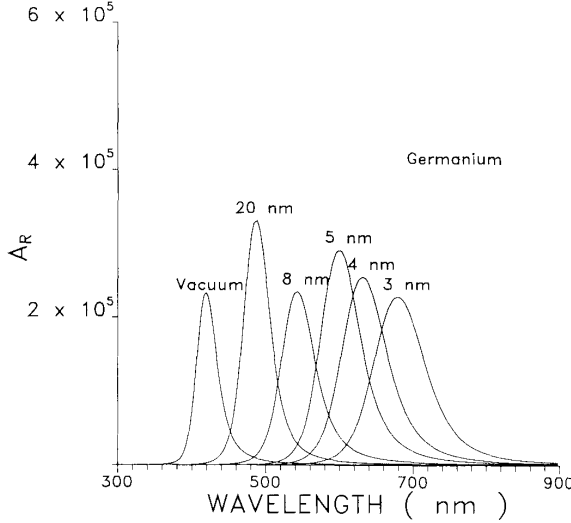


FIG. 8. Calculated Raman enhancement factor of oblate silver particles on a germanium substrate. The distance of the particle film from the substrate is varied using an intermediate SiO_2 adjustable layer. d is the thickness of the silicon dioxide layer and λ is the wavelength of the incident-laser line. The direct field is directed along the major axis of the particles.

the spheroid is given by

$$E_{\text{eq}} = \frac{(\epsilon - 1)(1 - A_u)}{1 + (\epsilon - 1)A_u} E_{0,u} + E_{0,u}, \quad (6)$$

where $E_{0,u}$ is the applied field along the u axis of the spheroid.

Equation (2) yields the expression of the field $E_{\text{dip},u}$ due to the equivalent point dipole placed at the center of the particle. We write

$$\gamma = \frac{2\pi}{V} u^3 (1 - A_u) E_{\text{dip},u} = \frac{2}{u^3} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\epsilon - 1)}{1 + (\epsilon - 1)A_u} E_{0,u}.$$

In order to factor out the enhancement due to the lightning-rod effect, the electric field E_{eq} can be written as

$$E_{\text{eq}} = \gamma E_{\text{dip},u} + E_{0,u},$$

where γ is the lightning-rod factor;¹⁴

$$\gamma = \frac{2\pi}{V} u^3 (1 - A_u)$$

as can be deduced from Eq. (6).

The metal-particle dipole at the Raman frequency is by a factor of γ^2 larger than calculated in the point-dipole approximation¹⁷ so that the total Raman enhancement factor for an electric field directed along the major axis u of the spheroid is expressed as

$$A_R = \gamma^4 \left[\frac{1}{2\pi u^3} \right]^4 \alpha_{v,uu}^2(\omega_0) \alpha_{v,uu}^2(\omega_R).$$

The expression of the diagonal element $\alpha_{v,uu}$ of the parti-

cle susceptibility has been calculated and given previously.⁹

Figures 1 and 2 show a plot of $\log_{10} A_R$ versus the shape parameter R (minor-to-major-axis ratio) of an oblate spheroid for an electric field directed along the major axis and the minor axis, respectively. The Raman line 1006 cm^{-1} of the benzoic acid SERS signal has been used in these calculations.

The Raman enhancement factor shows a maximum for a shape parameter $R = 0.2$ and for a laser excitation $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ (Fig. 1). For the other wavelengths, A_R shows a marked decrease as the shape of the particle is decreased whatever the direction of the electric field is (Figs. 1 and 2).

In order to explain the behavior of the Raman enhancement factor as a function of the shape parameter we have reported in Fig. 3 the energies of the surface-plasmon resonances calculated⁹ for an oblate spheroid versus shape parameter R and for an applied electric field directed along the major axis ($l = 1, m = 1$ mode) and the minor axis ($l = 1, m = 0$ mode). For the laser excitation $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ (2.71 eV) the resonance occurs for $R = 0.19$ which is in good agreement with the maximum observed at the same wavelength on Fig. 1. For the other wavelengths the agreement is still very good but the maxima are located in the $R < 0.1$ range which is very unrealistic in experimental conditions.

Our conclusion is that for oblate silver spheroids the maxima of the SERS enhancement factor correspond to surface-plasmon resonances on the particle. Nevertheless, note that without resonances, the enhancement factor remains important due to the lightning-rod effect and to the particular value of the silver dielectric function.

The same type of calculations have been done on silver prolate spheroids. The calculated values of the enhancement factor are reported in Figs. 4 and 5 for the two directions of the laser electric field.

A_R is maximum (Fig. 4) when the shape parameter $R = 0.35$ for $\lambda = 457.9 \text{ nm}$, $R = 0.25$ for $\lambda = 514 \text{ nm}$, and $R = 0.2$ for $\lambda = 632.8$ and 647 nm . Note that when the electric field is directed along the minor axis (Fig. 5) the variations of A_R are similar to the precedent case (Fig. 3) but the numerical values are a factor of 10^3 lower than before. Figure 6 shows the calculated positions of silver-prolate-spheroid resonance as a function of R and for the two principal directions of the laser electric field. It can be seen that for a given wavelength the plasmon resonances occur for a shape parameter which is in excellent agreement with the values deduced from the positions of the maxima in Fig. 4.

If the electric field is along the minor axis ($l = 1, m = 1$ mode) the resonances occur in the ultraviolet (UV) range and no maxima can be observed (Fig. 5).

We can, then, conclude that for the two considered types of spheroids (oblate and prolate), the maxima of the SERS enhancement factor correspond to surface-plasmon resonances on the particles.

As mentioned before⁶ the conditions for plasmon resonances are modified by the substrates and the surface-plasmon energy is red shifted. The solutions of the equation

$$\epsilon^2(\omega) - \epsilon(\omega) \left[\frac{f\epsilon^0(\omega) + 1}{2} \right] (\epsilon_{10} + \epsilon_{11}) + f\epsilon^0\epsilon_{10}\epsilon_{11} = 0 \quad (7)$$

yield the values of the dielectric function for which the particle is in resonance. In this expression

$$f = \frac{\epsilon^0(\omega) + \epsilon(\omega) \coth(kb_1)}{\epsilon^0(\omega) \coth(kb_1) + \epsilon_1(\omega)}$$

with

$$k = \frac{1}{2b} \ln \left[\frac{|\epsilon_{10} + \epsilon_{11}| + 2}{\epsilon_{10} + \epsilon_{11} - 2} \right].$$

b is the thickness of the thin film on which the particles reside and ϵ^0 is the substrate dielectric function.

Introducing the solution of Eq. (7) in the diagonal element of the particle-susceptibility matrix yields the expression of the Raman enhancement factor which in-

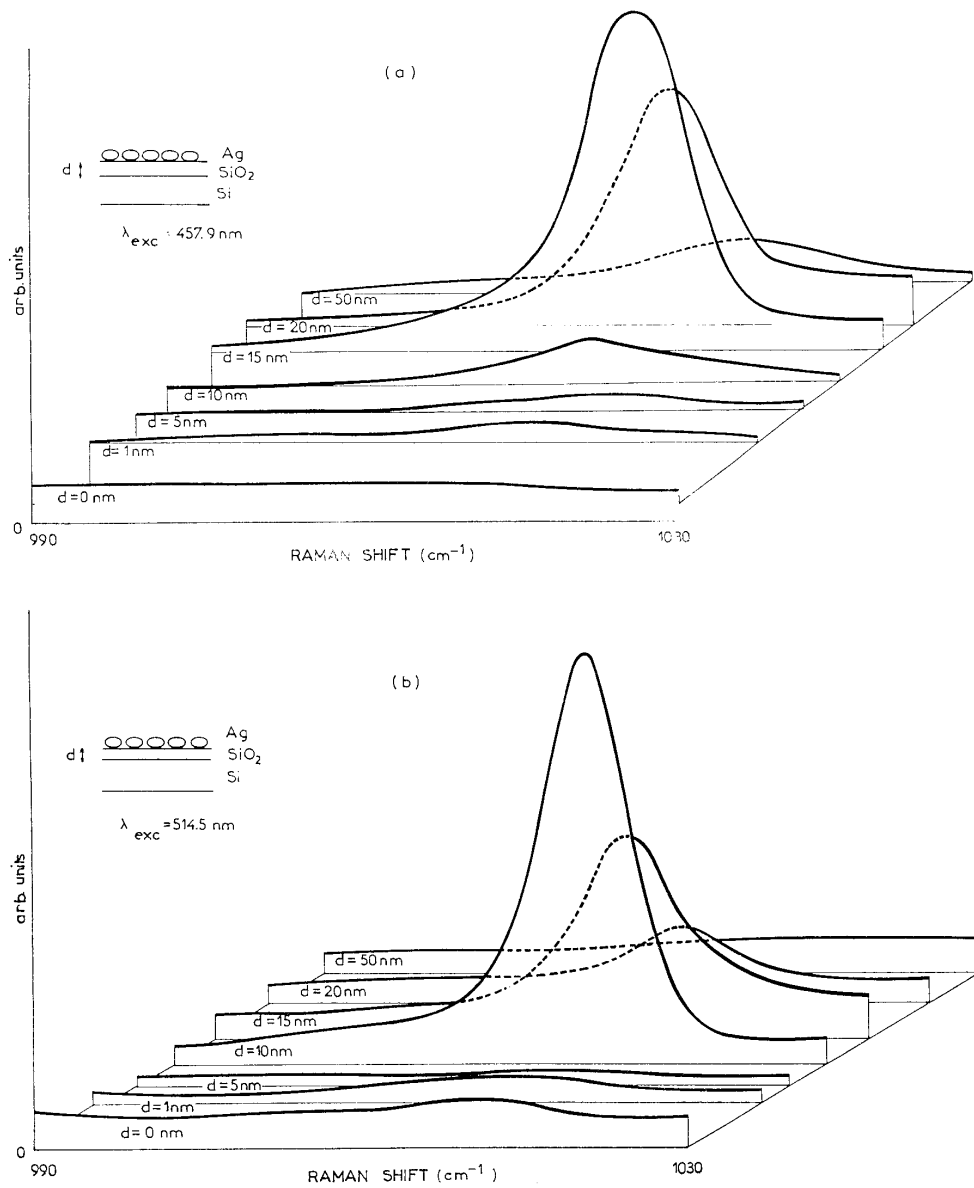


FIG. 9. (a) Experimental intensity of the 1006-cm^{-1} SERS Raman line of benzoic acid adsorbed on a system of silver oblate particles formed on a Si substrate and using an intermediate SiO_2 film whose thickness d can be varied. Laser excitation $\lambda = 457.9\text{ nm}$. (b) Same as (a) but with laser excitation $\lambda = 514.5\text{ nm}$.

cludes the effects of the substrate and the effects of thin underlying films on surface-plasmon resonances.

In Fig. 7 the calculated variations of A_R of silver oblate particles with a shape parameter $R=0.25$ are plotted as a function of the wavelength of the incident laser light whose electric field is directed along the main axis of the particles. The substrate is a silicon chip and the thickness of the SiO_2 underlying is varied from 3 to 20 nm. The effect of proximity has been calculated also for silver particles on germanium and the enhancement factors A_R are reported in Fig. 8.

The 1006-cm^{-1} Raman line of the benzoic acid has been used for the calculations on Ge and Si.

When the distance of the particle film from the substrate decreases, the effects of proximity become more a red shift of the enhancement-factor maximum, which is seen clearly in Figs. 7 and 8. Also represented in Figs. 7 and 8 is the calculated position of the SERS enhancement of an isolated silver particle in vacuum (noted vacuum). The maximum of the enhancement factor shifts from $\lambda=490$ to 650 nm when the thickness of the SiO_2 film is varied from 20 to 30 nm. The effect is short range (about

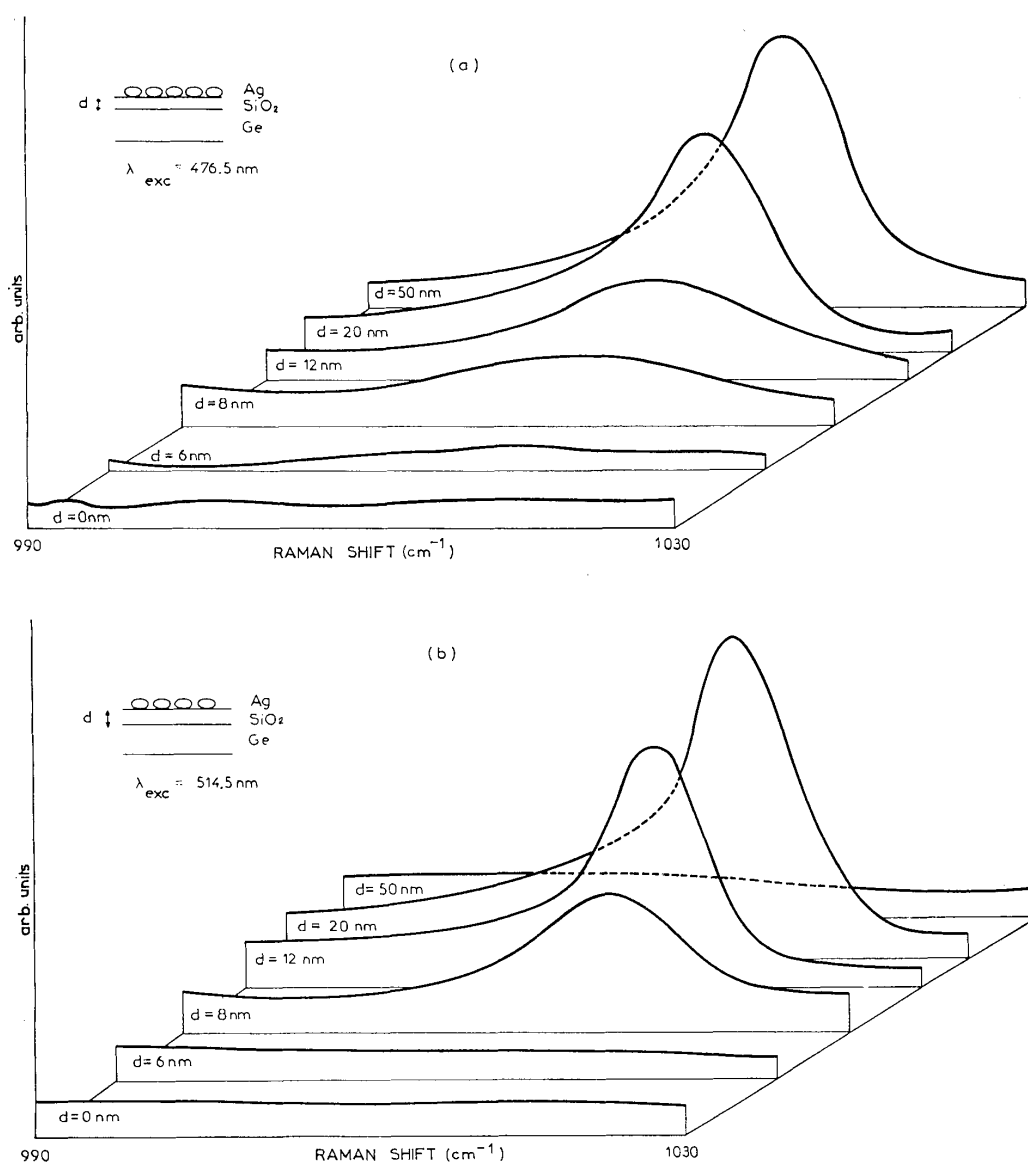


FIG. 10. (a) Experimental intensity of the 1006-cm^{-1} SERS Raman line of benzoic acid adsorbed on a system of silver oblate particles formed on a Ge substrate and using an intermediate SiO_2 film whose thickness d can be varied. Laser excitation $\lambda=457.9$ nm. (b) Same as (a) but with laser excitation $\lambda=514.5$ nm.

25 nm) since the surface-plasmon fields from the particles rapidly decay with distance.

IV. SERS EXPERIMENTAL DATA: COMPARISON TO THE THEORY

The 1006-cm^{-1} Raman line of benzoic acid adsorbed on silver is very intense and has been used as standard for this study.

Figure 9(a) shows the variation of intensity of the 1006-cm^{-1} Raman line measured as a function of the thickness of the SiO_2 intermediate layer formed on a Si substrate as is shown in the inset. The laser excitation was the 457.9-nm line of the Ar^+ laser. Figure 9(b) has been obtained with the 514-nm Ar^+ -laser-line excitation.

A maximum enhancement appears for $d_{\text{SiO}_2} = 15\text{ nm}$ with the 457.9-nm laser line [Fig. 9(a)] which corresponds approximately to the theoretical data of Fig. 7. For 514-nm Ar^+ -laser excitation [Fig. 9(b)] the maximum enhancement occurs for $d_{\text{SiO}_2} = 10\text{ nm}$; the variation of the other peak intensities agrees with the theoretical variations of the A_r factor (Fig. 7).

The same technique and the same geometry have been used to study SERS intensity of silver particles on germanium substrate. The experimental data are shown in Figs. 10(a) and 10(b). In agreement with our theoretical expectations (Fig. 8) the experimental SERS intensity increases as d_{SiO_2} is increasing in the range $0\text{--}50\text{ nm}$. For $d_{\text{SiO}_2} = 50\text{ nm}$ the maximum of the enhancement factor is located near the resonance of the isolated particle.

V. CONCLUSION

Over the past ten years, intensive research efforts have been devoted to elucidating the origins of surface-enhanced Raman scattering. Although the general mechanisms of SERS are understood, questions still remain concerning the details of the enhancement process. Part of the difficulty is due to substrates with optical properties that are difficult to interpret. The ideal experiment would be a SERS measurement on one particle of known shape and size which is isolated from the influence of other particles.

In a previous paper,⁶ we have shown that the dependence of SERS on the polarization and angle of incidence of the layer can be explained by considering only the excitation of localized plasmons. In this paper SERS measurements on silver spheroids were reported, the substrate on which they reside being varied or being modified by the deposition of an intermediate SiO_2 film of known dielectric function.

The theoretical expression of the Raman enhancement factor in this geometry has been calculated and found to give a good agreement between experimental and theoretical data. The major facts are (1) for SERS, the distance dependence follows the prediction of the particle plasmon mode, and (2) an excitation resonance has been observed which varies with particle shape as expected for a localized surface plasmon both of which confirm the conclusion of Wokaun.¹⁴

ACKNOWLEDGMENTS

The Laboratoire de Physique du Solide is "Unité Associée au Centre National de la Recherche Scientifique No. 785."

*On leave from Laboratoire de Physique du Solide, Groupe Photoélectricité, Bâtiment Mirande, Boîte Postale 138, 21004 Dijon, France.

¹H. Metiu, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, edited by R. K. Chang and T. E. Furtak (Plenum, New York, 1982), p. 1.

²J. Boehringer, in *Molecular Spectroscopy* (The Chemical Society, London, 1974), Vol. 2.

³S. A. Lyon and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 593 (1983).

⁴J. Miragliotta and T. E. Furtak, *Phys. Rev. B* **35**, 7382 (1987).

⁵V. Erturk and A. Otto, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 284 (1988).

⁶J. P. Goudonnet, T. Inagaki, E. T. Arakawa, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **36**, 917 (1987).

⁷Shimadzu UV-250, Shimadzu Scientific Instruments Inc., Columbia, MD.

⁸J. P. Goudonnet, G. M. Begun, and E. T. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 197 (1982).

⁹P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **35**, 3753 (1987).

¹⁰J. L. Bijon, P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Thin Solid Films* **155**, L1 (1987).

¹¹S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **29**, 2926 (1984).

¹²R. J. Warmack and S. L. Humphrey, *Phys. Rev. B* **34**, 2246 (1986).

¹³J. P. Goudonnet, J. L. Bijon, and M. Pauty, *Thin Solid Films* **177**, 49 (1989).

¹⁴A. Wokaun, *Solid State Phys.* **38**, 235 (1984).

¹⁵M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **69**, 4159 (1978).

¹⁶S. L. McCall, P. M. Platzman, and P. A. Wolff, *Phys. Lett.* **77A**, 381 (1980).

¹⁷P. F. Liao and A. Wokaun, *J. Chem. Phys.* **76**, 751 (1982).

¹⁸J. I. Gersten, *J. Chem. Phys.* **72**, 5779 (1980).

Letter

Effects of a silicon substrate on surface plasmon spectra in silver island films

J. L. BIEON,* P. ROYER,* J. P. GOUDONNET*, R. J. WARMACK AND T. L. FERRELL

Health and Safety Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6123 (U.S.A.)

(Received July, 28, 1987; accepted October 1, 1987)

Surface plasmon spectra of metal particles are affected by the substrate. It was shown in a previous paper¹ that two dipole modes of oscillation could be observed on silver oblate spheroids and that they were shifted by the depolarizing interaction with the underlying substrate. The effects of the substrate on the oscillation of the dipole directed normal to the surface were found to be negligible in contrast to the oscillation of the mode parallel to the surface, which was red shifted. An expression for the dielectric response of spheroids resting on the substrate was presented¹, and good agreement was found between theoretical and experimental data taken of silver particulates formed on PbF_2 and TiO_2 . Because of its large index of refraction, a large shift of the parallel mode is expected when silicon is used as the substrate. Silicon chips are opaque to visible light. In order to take absorbance measurements with a conventional spectrophotometer (Shimadzu), we formed silver particles on silicon dioxide thin films by overcoating transparent silicon substrates of several thicknesses. The effect of the silicon dioxide film is to shift the resonance peak by varying amounts depending on the thickness. In this letter we describe the procedure used to prepare and characterize the samples, and we compare the optical measurements with the data calculated using the theoretical expression of the absorbance presented in other papers.²⁻⁴

The samples were prepared on precleaned $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ quartz microscope slides. Silicon and silicon dioxide films were evaporated in a cryopumped electron beam evaporator at a pressure of 1×10^{-7} Torr. Film thicknesses were measured using a quartz crystal monitor positioned near the substrate; films 5 nm thick of high purity silver were thermally evaporated and then heat treated at 200°C for 1 min. Electron micrographs of the annealed thin silver film showed a collection of isolated oblate spheroidal particles with their major axis (approximately 40 nm) directed parallel to the substrate. The optical absorbance of these samples was measured by transmission in a dual-beam spectrophotometer.

Figure 1 shows in normal incidence the resonance wavelength of the surface

* On leave from Equipe de Physique des Solides, UA 785, Faculté des Sciences, Université de Bourgogne, 21400 Dijon, Cedex, France.

plasmon as a function of the thickness of the silicon substrate for several thicknesses of silicon dioxide films.

For a silicon film of given thickness, the resonance peak is shifted to the infrared when the thickness of silicon dioxide decreases. We can see that when the thickness of the silicon dioxide film is constant, no significant shift in the resonance peak is observed for silicon substrates thicker than 50 nm. For thinner films (less than 50 nm) the optical constants of silicon films⁵ depend strongly on the thickness and can explain the dispersion observed in the corresponding experimental data.

Figure 2 shows the position of the resonance peak for silicon dioxide films of different thicknesses and for silicon substrates of several thicknesses. We verify that in the range under study the thickness of the silicon film does not affect the position of the resonance.

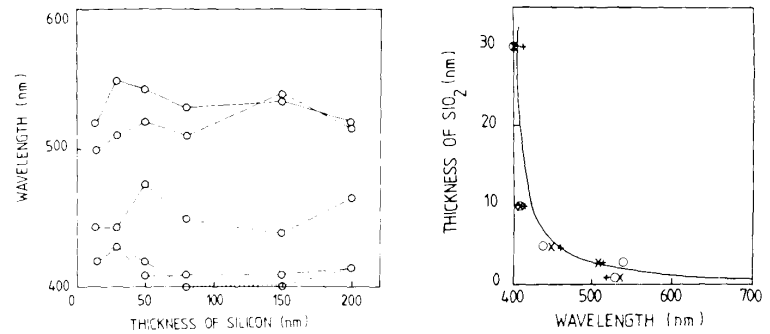


Fig. 1. Resonance wavelength of the surface plasmon as a function of the thickness of the silicon substrate for several thicknesses t_{SiO_2} of silicon dioxide films: —, $t_{\text{SiO}_2} = 1$ nm; ---, $t_{\text{SiO}_2} = 3$ nm; ···, $t_{\text{SiO}_2} = 10$ nm; -·-, $t_{\text{SiO}_2} = 30$ nm.

Fig. 2. Position of the resonance peak for different thicknesses of silicon dioxide films and for several thicknesses $t > 50$ nm of silicon: ×, 80 nm; ○, 150 nm; +, 200 nm; —, theoretical curve.

To determine the theoretical absorbance of these films, we employed the expression for the absorption cross-section presented in a previous paper.^{1,2} The theory is based on a non-retarded, single-particle, dielectric interaction and predicts its effects on the resonance spectra of surface plasmons as well as the effects of the distance of the particulates to the substrate. In the particular case of a semi-infinite substrate (silicon) of dielectric function $\tilde{\epsilon}(\omega)$ overcoated with a dioxide film of thickness a_1 and dielectric function $\epsilon^\circ(\omega)$, we have calculated a relation giving the dispersion of the surface plasmon on silver oblate spheroids. We found

$$\epsilon^2(\omega) - \epsilon(\omega) \left\{ 1 + f \frac{\epsilon^\circ(\omega)}{2} \right\} (\epsilon_{11} + \epsilon_{10}) + f \epsilon^\circ(\omega) \epsilon_{11} \epsilon_{10} = 0$$

where

$$f = \frac{\epsilon^\circ(\omega) + \tilde{\epsilon}(\omega) \coth Ka_1}{\epsilon^\circ(\omega) \coth Ka_1 + \tilde{\epsilon}(\omega)}$$

and K is the wave vector. In this expression ϵ_{11} and ϵ_{10} are the values of the real part of the dielectric function for which the particulates are in resonance when the electric field is directed parallel and perpendicular to the substrate respectively. The polarizability being known², the expression for the surface plasmon spectrum can be calculated. The theoretical absorbance is then given by:

$$A = -\log_{10}(1 - N\sigma_t)$$

where N is the density of particulates per unit area, and σ_t the total cross-section related to polarizability.²

In Fig. 2 (solid line) we show the absorbance of silver oblate particles calculated with a shape parameter $R = \text{minor axis}/\text{major axis} = 0.5$. The agreement between experimental and theoretical data (Fig. 2) is good. It shows that the underlying silicon substrate affects the resonance spectra of silver oblate spheroids in a manner which can be understood by considering their depolarizing interaction with the substrate reported in ref. 1.

This research was sponsored by the Department of the Army under Interagency Agreement Numbers DOE 40-1294-82 and ARMY 3311-1450 and the Office of Health and Environmental Research, U.S. Department of Energy, under contract DE-AC05-84OR21400 with Martin Marietta Energy Systems, Inc.

- 1 P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 3753.
- 2 S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B*, **29** (1984) 2926.
- 3 J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell and E. T. Arakawa, *Phys. Rev. B*, **29** (1984) 1606.
- 4 J. W. Little, T. L. Ferrell, T. A. Callcott and E. T. Arakawa, *Phys. Rev. B*, **26** (1982) 5953.
- 5 Edward D. Palik (ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, 1985.

Optical properties of submicrometer-size silver spheroids formed on a graphite substrate

J. P. Goudonnet and J. L. Bijeon

Université de Bourgogne, Laboratoire Physique du Solide, Section Photoélectricité Fac Sciences Mirande, BP 138, 21004 Dijon Cedex, France

R. J. Warmack

Health and Safety Research Division, Oak Ridge, Tennessee 37831

(Received 20 April 1989; accepted for publication 3 November 1989)

Oblate spheroidal particles of silver have been fabricated on graphite substrates with an additional silicon dioxide separation of the particle film from the substrate. The particles exhibit well-resolved resonances in absorption spectra. These resonances are affected by the variation of the thickness of the SiO_2 separation. Calculations based upon a nonretarded, dielectric interaction for this configuration are found to be in agreement with experimental observations.

I. INTRODUCTION

A large number of experimental and theoretical studies^{1,2} have firmly established that the cross sections for Raman scattering from molecules may be increased by 10^6 or more when the molecules are deposited on rough surfaces. These very large enhancements make Raman spectroscopy a useful technique for detecting and identifying submonolayer amounts of organic compounds.

At present, a general understanding of some, but not all, of the processes contributing to the enhancement is known. It is accepted that the total enhancement is a result of a combination of several electromagnetic and chemical effects between the molecule and the surface. A more detailed understanding that would allow the design of surfaces which would optimize the effects for particular molecules and wavelength ranges is not yet available. Part of the difficulty is due to substrates with optical properties that are difficult to interpret. The ideal experiment would be a surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) measurement on a particle of known shape and size which is isolated from the influence of other particles.

In this paper we report absorbance measurements on submicrometer-size silver spheroids formed on a graphite substrate and present an attempt at correlating the surface-plasmon spectrum of the films with theoretical properties of the substrate upon which they reside. Section II describes briefly the techniques employed in our studies, Sec. III summarizes the elementary model of the substrate effects on the surface-plasmon spectrum which has been presented in a previous paper.³

In Sec. IV we give a comparison of the theory and data, while in Sec. V we give our conclusions and a discussion on the application of our results to SERS data taken on similar samples by Lyon and Worlock.⁴

II. PROCEDURE

Briefly, our experiment was accomplished in the following way. A 60-nm-thick carbon film was evaporated onto a cleaned quartz microscope slide as shown in Fig. 1 and cov-

ered with silicon dioxide films in a cryopumped electron-beam evaporator at a pressure of 1×10^{-7} Torr. SiO_2 film thicknesses were controlled using a quartz crystal monitor positioned near the substrate and ranged from 1 to 100 nm. 4-nm-thick films of high purity silver were thermally evaporated and then treated at 200 °C for 1 min. Electron micrographs of these samples showed well-defined particles with circular cross sections of ~ 60 nm as viewed along normal incidence. Large-tilt-angle electron micrographs indicated that these particles were flattened out along the substrate normal. We have modeled the particles as oblate particles with a typical ratio of minor- to major-axis length of about 0.25.

The absorption A of the system of particles was measured with a Shimadzu spectrophotometer (Shimadzu UV-250, Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, MD 21046). Employed as a reference was a quartz substrate with the equivalent carbon and SiO_2 films. An extensive description of the procedure and preparation of substrates has been presented in another paper.⁵

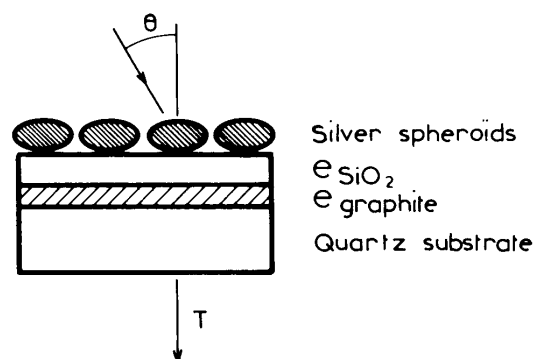


FIG. 1. Cross section of the sample. θ is the incident angle at T the optical transmittance.

III. THEORY

The response of the particles to a time-varying field has been described earlier⁶ and tested using a frequency-dependent, complex, dielectric function $\epsilon_{lm}(\omega)$, where ω is the angular frequency associated with the driving field. The characteristic frequency spectrum for an oblate spheroid is given by solving the dispersion relation⁷

$$\epsilon_{lm}(i\eta_0) = \frac{P_l^m(i\eta_0) \left(\frac{dQ_l^m(i\eta)}{d\eta} \right) \eta = \eta_0}{Q_l^m(i\eta_0) \left(\frac{dP_l^m(i\eta)}{d\eta} \right) \eta = \eta_0} \quad (1)$$

where the integers l and m define the mode of oscillation of the plasmon, η is the generalized radial coordinate in oblate spheroidal coordinates, η_0 defines the shape of the particle surface and $P_l^m(i\eta)$ and $Q_l^m(i\eta)$ are the Legendre's functions of the imaginary argument. From optical data one finds the values of ω for which $\epsilon(\omega)$ satisfies the above dispersion relation.

Surface-plasmon spectra of metal particles are affected by the substrate. It has been shown⁸ that two dipole modes of oscillations could be observed on silver oblate spheroids and that they were shifted by the depolarizing interaction with the underlying surface. The effects of the substrate on the resonance of the associated dipole directed normal to the surface (corresponding value of ϵ labeled ϵ_{10}) were found to be negligible in contrast to the oscillations of the mode parallel to the surface (corresponding value labeled ϵ_{11}) which was red shifted. Because of its large index of refraction a large shift of the parallel mode was observed when silicon was used as the substrate. In the present paper our goal is to poison the resonances with a nearby lossy dielectric medium, in our case graphite, and measure the effects of a variable thickness SiO_2 film evaporated between silver and graphite on the optical absorbance of the silver particles. To determine the theoretical absorbance of these films, we employed the following expression for the total (scattering and absorption) cross section of an isolated spheroid³:

$$\begin{aligned} |\sigma_t|_s &= (4\pi\omega/c) I_m(\alpha_x), \\ |\sigma_t|_p &= (4\pi\omega/c) I_m(\alpha_x \cos^2 \theta + \alpha_z \sin^2 \theta), \end{aligned}$$

where θ is the angle of incidence of the incoming light, α_x, α_z the components of the polarizability along the major axis of the particle. Subscripts p and s denote p (parallel) and s (perpendicular) polarizations. From simple electrodynamics it can be shown that

$$\alpha_x = (V/2\pi Q) \{ [\epsilon(\omega) - 1] / [\epsilon(\omega) - \epsilon_{11}] \}$$

and

$$\alpha_z(\omega) = [V/4\pi(1 - Q)] \{ [\epsilon(\omega) - 1] / [\epsilon(\omega) - \epsilon_{11}] \},$$

where V is the volume of the spheroid and

$$Q = \eta_0(1 + \eta_0^2)(\cot^{-1} \eta_0) - \eta_0,$$

η_0 which defines the shape of the particle is related to the ratio R_0 of the minor to the major axis by

$$R_0 = \eta_0 / [(1 + \eta_0^2)^{1/2}].$$

If I_0 is the intensity incident on the spheroid and I_t the transmitted intensity, then

$$I_t/I_0 = 1 - N\sigma_t,$$

where N is the number of spheroids per unit area. This equation approximates the experimental transmittance if the scattered intensity I_s is small compared to the absorbed intensity. The spectrophotometer used in the experiment measures the absorbance

$$A = -\log_{10}(T),$$

where T is the transmittance.

The particulates are influenced by the substrates on which they reside. In the particular case of a semi-infinite substrate (graphite) of dielectric function $\epsilon(\omega)$ overcoated with a dioxide film of thickness a and dielectric function $\epsilon^0(\omega)$ we have calculated a relation giving the dispersion of the surface plasmon on silver spheroids. This calculation is based on a model which has been used before³ to determine the two surface-plasmon modes in an ordinary continuous film.⁹ We found

$$\begin{aligned} \epsilon^2(\omega) - \epsilon(\omega) \left(1 + f \frac{\epsilon^0(\omega)}{2} \right) (\epsilon_{11} + \epsilon_{10}) \\ + f \epsilon^0(\omega) \epsilon_{11} \epsilon_{10} = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$f = [\epsilon^0(\omega) + \bar{\epsilon}(\omega) \coth Ka_1] / [\epsilon^0(\omega) \coth Ka_1 + \bar{\epsilon}(\omega)]$$

and K is the wave vector. The polarizability being known, the expression for the surface-plasmon spectrum can be calculated. A numerical routine was developed for Eq. (2) using stored files of optical data.¹⁰ In Sec. IV we compare the results with the experiments we performed.

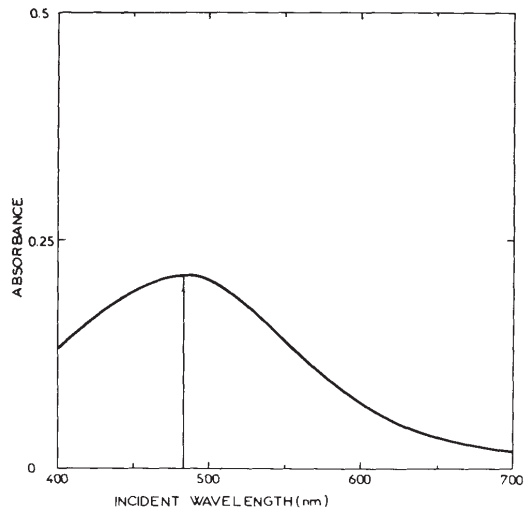


FIG. 2. Experimental absorbance in normal incidence of 4-nm silver films on quartz heat treated at 200 °C for 1 nm. From comparison with theory the maximum located at 480 nm leads to a particle shape of $R_0 = 0.25$.

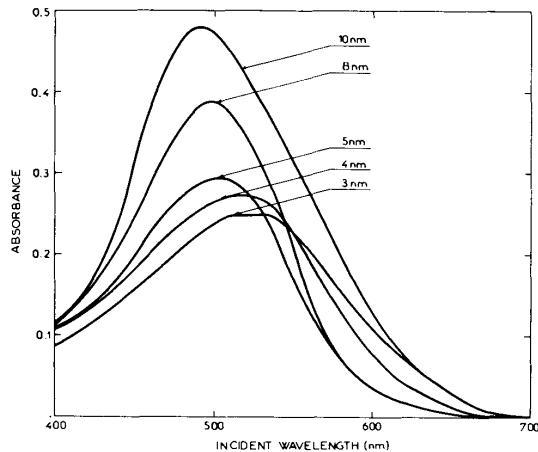


FIG. 3. Experimental absorbance in normal incidence of silver spheroids on graphite overcoated substrates as a function of the wavelength and the SiO_2 overcoat thickness.

IV. RESULTS

Figure 2 shows the absorption spectrum in normal incidence for heat treated silver particles on a transparent quartz substrate. Since the substrate upon which the silver is deposited may influence the shape of the particulates formed as a result of varying surface mobilities, each substrate utilized is first coated with evaporated quartz of a given thickness. The measurements were made using a corresponding sample without silver as a reference. The peak near 500 nm is due to the normal mode of oscillation across the major axes and allows us to determine the shape of the particulates by comparison with the theoretical position of the resonance peak calculated from Eq. (1). In our particular case the average value of the shape is $R_0 = 0.25$ which has been confirmed on large tilt-angle electron micrographs.

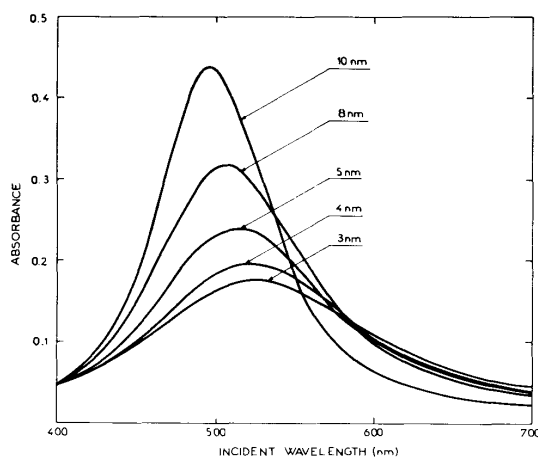


FIG. 4. Theoretical absorbance in normal incidence of silver spheroids on graphite overcoated substrates as a function of the wavelength and the SiO_2 overcoat thickness.

Figure 3 shows the experimental absorbance of silver particles formed on glass-graphite- SiO_2 substrates as indicated in Fig. 1. Thicknesses of SiO_2 films vary from 30 to 100 Å and the thickness of the graphite film (~ 600 Å) is kept constant. It can be seen that the maximum amplitude of the absorbance is increasing by increasing the thickness of the SiO_2 film and that the position of the maximum is approximately independent on the wavelength of the exciting light. For $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 30$ Å the maximum is located in the 500–510 nm wavelength range and for $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 100$ Å the absorption peaks at 490 nm.

Figure 4 represents the theoretical absorbance of a structure modeled as Fig. 1 and with the values of the parameters taken as follows:

$$\begin{aligned}\theta_{\text{incidence}} &= 0^\circ, \\ I_{\text{graphite}} &= 600 \text{ Å}, \\ R_0 &= 0.25.\end{aligned}$$

N the density of silver particles per unit area has been measured on electron micrographs and taken as 100 particles/ μ^2 . The distribution of particle shape was assumed to be Gaussian in R , centered at R_0 , and a width R_s of 0.04.

The agreement between the positions of the theoretical and experimental maxima is good and shows that the model we have established for characterizing the surface-plasmon excitation on silver particles is correct as well as the method for taking into account the effects of the substrate on the resonance.

The calculations do not account for bulk absorbance of the silver that forms the particles. Also, there is silver left on the flat parts of the substrate that contribute to the absorbance of the samples and can explain the difference between the amplitudes of the theoretical and experimental peaks.

The experimental peaks are uniformly broader than the calculated ones. To adjust the width of the theoretical peaks, nonrealistic distribution parameters must be used in the calculations. These parameters are always different from those that can be determined from the electron micrographs. It has been shown¹¹ that the effects of retardation must be included in the theory of the excitation of surface plasmons on such a system of particles for broadening the theoretical peaks

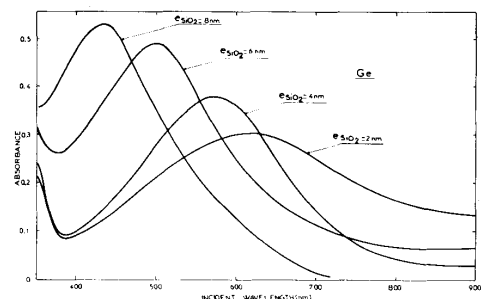


FIG. 5. Experimental absorbance in normal incidence of silver spheroids on germanium overcoated substrates as a function of the wavelength and the SiO_2 overcoat thickness.

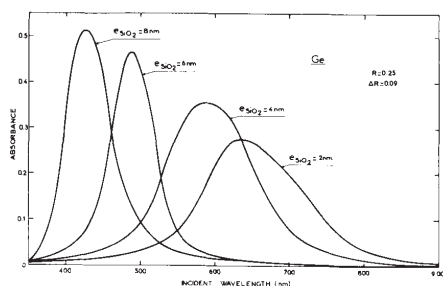


FIG. 6. Theoretical absorbance in normal incidence of silver spheroids on germanium overcoated substrates as a function of the wavelength and the SiO_2 overcoat thickness.

without shifting their position. This calculation is very complicated in an ellipsoidal coordinates system and would not change our conclusions on the effects of the substrate on the resonances we are dealing with in this paper.

The optical behavior of graphite as a substrate is unusual due to its index of refraction. For comparison we have conducted the same type of experiments on an identical system (Fig. 1) in which graphite was replaced by germanium. Figure 5 shows the experimental absorbance of silver particles as a function of the wavelength for several thicknesses of the SiO_2 film. For Ge the position of the maximum of the absorption depends strongly on the SiO_2 thickness. For example the absorbance peaks at 640 nm for $e_{\text{SiO}_2} = 20 \text{ \AA}$ and at 430 nm for $e_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ \AA}$. On Fig. 6 we have reported the theoretical absorbance data calculated with $R_0 = 0.25$ and $R_s = 0.09$. The position of the resonance peaks, as in the case of graphite, is in good agreement with the experimental data.

V. CONCLUSION

We have shown in this paper that a system of silver particles formed on a complex SiO_2 -graphite-glass substrate can be completely optically characterized. The silver particles are extensively used as Raman enhancers for organic molecules. Well optically characterized substrates are suitable for a more detailed understanding of the mechanism involved in the SERS effect.

In a recent paper Lyon and Worlock reported experiments in which they measured the contribution of local plasma resonances to the SERS of molecules adsorbed on silver particles formed on a thin wedge of SiO_2 as shown in Fig. 7.

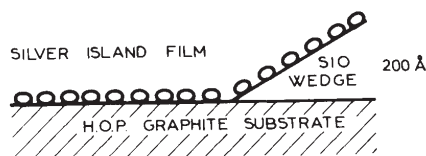


FIG. 7. Schematic diagram of the sample used by Lyon and Worlock (See Ref. 4).

Their principal finding was that the Raman signal was reduced when decreasing SiO_2 thickness and was in perfect agreement with our observations on the optical properties of a similar system (Fig. 3). Conducted on a Ge substrate these experiments would have lead to an incorrect conclusion since changing SiO_2 thickness decreases the amplitude of the resonance and also shifts the position of maximum which is not the case for graphite. The present paper confirms the conclusions of Lyon's paper.

SERS measurements have been performed on Ge samples with optical properties similar to those reported in Fig. 5. The theoretical calculation must take into account the shift of the maximum of the absorbance when increasing the thickness of SiO_2 . These data will be reported in a next paper.

ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by the NATO Scientific Affairs Division under Contract No. 0096/87.

- ¹See for review of SERS, for example, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, edited by R. K. Chang and T. E. Furtak (Plenum, New York, 1982), and the review of A. Otto, *Appl. Surf. Sci.* **6**, 309 (1980).
- ²P. F. Liao, J. G. Bergman, D. S. Chemla, A. Wokaun, J. Meligoulis, A. M. Hawryluk, and N. P. Economou, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 355 (1981).
- ³P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **35**, 3753 (1987).
- ⁴S. A. Lyon and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 593 (1983).
- ⁵M. J. Bloemer, T. L. Ferrell, M. C. Buncick, and R. J. Warmack, *Phys. Rev. B* **37**, 8015 (1988).
- ⁶J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa, *Phys. Rev. B* **29**, 1606 (1984).
- ⁷S. W. Kennerly, J. W. Little, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **29**, 2926 (1984).
- ⁸J. L. Bijeon, P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Thin Solid Films* **155**, L1 (1987).
- ⁹R. H. Ritchie, J. C. Ashley, and T. L. Ferrell, in *Electrodynamical Surface Modes*, edited by A. B. Boardman (Wiley, New York, 1982), Chap. 3.
- ¹⁰H. J. Hageman, W. Gudat, and C. Kunz, *Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg Report No. DESY SR-74/7*, 1974 (unpublished).
- ¹¹M. Buncick, Ph.D. thesis, The University of Tennessee, Knoxville, June 1987.

Annexe D

Principales publications :
Instrumentation en optique de
champ proche et traitement du
signal



Ultramicroscopy 71 (1998) 327–331

ultramicroscopy

Polarization contrast with an apertureless near-field optical microscope

P.M. Adam*, P. Royer, R. Laddada, J.L. Bijeon

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12, rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes cedex, France

Abstract

We report on an apertureless scanning near-field optical microscope operating in reflection mode and based on a commercial AFM. We discuss the optical origin of the near-field images of a test sample. We show that the optical images have a sharp contrast depending on the state of polarization of the incident light. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.16.Ch; 42.25.Ja

Keywords: SNOM; Near-field optics; Scanning probe microscopy; Polarization

Scanning near-field optical microscopy (SNOM) has proved to be a powerful tool to analyze surfaces with high lateral resolution [1], thus breaking the diffraction limit imposed by classical optical microscopes. Different configurations have been considered, the most widely implemented being the SNOM with a nano-aperture [2] and the photon scanning tunneling microscopy/scanning tunneling optical microscopy (PSTM/STOM) [3–5]. In the former setup, the light of a laser beam is guided into a metalized tapered fiber up to its apex, which then acts as a small aperture that locally illuminates the

sample. In the PSTM/STOM, a transparent sample on a prism is irradiated in total internal reflection and a sharpened optical fiber picks up the evanescent waves.

Another approach is to focus light onto a small scatterer placed in the near-field zone of the surface of the sample, and to collect the resulting interaction field [6]. The scatterer may be either dielectric [7], semiconductor [8] or metallic [9,10]. Such configurations have been named apertureless SNOM [6]. Recent works have shown that high resolutions along with information on local dielectric contrast [9] and spectroscopic properties [11] can be obtained. However, all the experiments so far carried out are by home made atomic force microscopes (AFM). In this paper, we present an

* Corresponding author. Fax: +33 3 25 71 56 75; e-mail: pierre-michel.adam@univ-troyes.fr.

apertureless SNOM in reflection mode, based on a commercial AFM (Park Scientific Instruments CP model), which therefore incorporates all the available technology and improves such operations as cantilever fabrication, tip approach without damage, feedback regulation and data acquisition. We first describe our experimental setup and then show, to our knowledge, the first polarization contrast obtained with an apertureless SNOM.

A silicon nitride cantilever (stiffness 0.5 N/m, refractive index is 2.02 at $\lambda = 632.8$ nm), with a hollow pyramidal tip (0.6 μm thick, 108° shaped pyramid, average tip-end diameter is 20 nm), is used. We chose these cantilevers as their transparent properties allow the detection of the scattered light in reflection. Collection of a near-field signal by the dielectric tip apex, in our reflection configuration (Fig. 1), can be realized by the frustration of near-field evanescent waves into radiative guided waves in the thickness of the cantilever. The light is

then diffracted at the upper edge of the pyramid [12,13].

The cantilevers are used in an intermittent contact mode at high amplitude (100–200 nm). In the intermittent contact mode, also known as tapping mode, the tip oscillates (the resonance frequency of the cantilever is 100 kHz) so that it intermittently touches the sample surface. This AFM mode allows a good separation of the near-field optical signal from the far-field optical background. The detection of a modulated optical signal can be, in first approximation, viewed so that, when the tip is away from the sample, it only scatters the electromagnetic far field, while in contact the tip scatters both the far field and the near field, thus providing a contrast mechanism if the vibration amplitude is high enough.

Nevertheless, to further improve the reduction of the far-field component in the detected signal, we have arranged a dark-field configuration (Fig. 1).

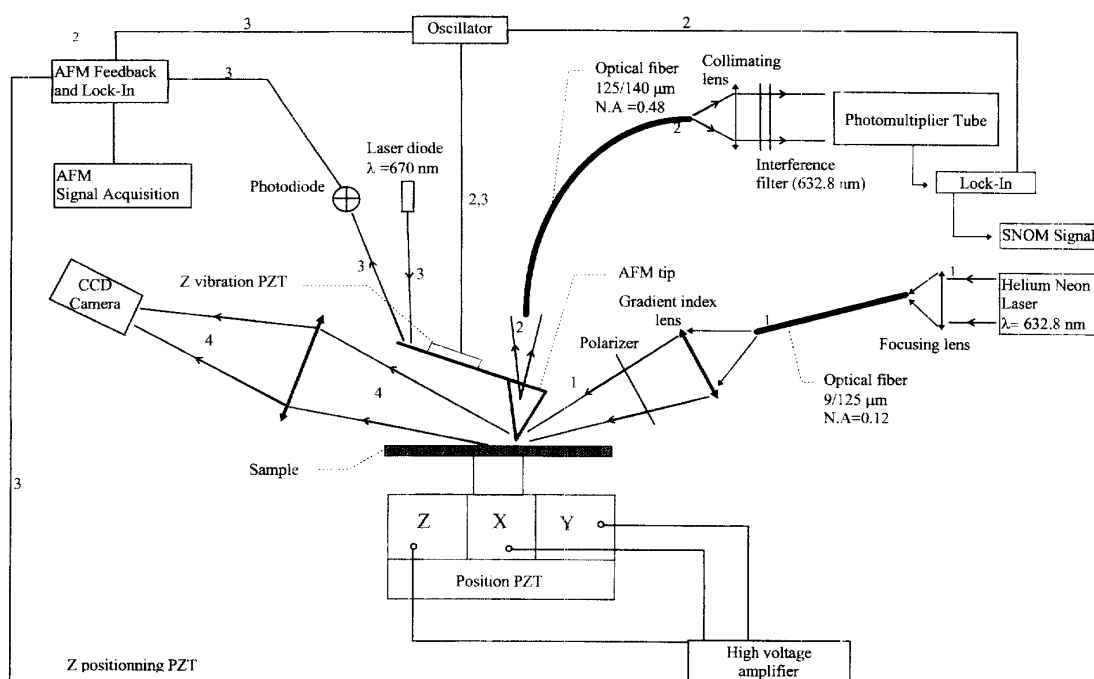


Fig. 1. Experimental setup. Path 1: optical excitation, path 2: SNOM mode, path 3: AFM mode, path 4: optical observation. PZT: piezoelectric transducer, NA: Numerical Aperture.

The light of a He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) is coupled into a monomode optical fiber (diameters of the core and of the cladding are 9 and 125 μm , respectively). The output beam is then focused onto the sample through a gradient index lens, the angle of incidence being 70° . A piece of polaroid is placed on the output face of the lens. The diameter of the spot on the surface is roughly 10 μm . On approaching the tip, the scattered light is collected by another optical fiber (diameters of the core and of the cladding are 125 and 140 μm , respectively) located above the pyramidal tip, the tip being along the optical axis of the fiber. The optimal position for the fiber was found to be, experimentally, at a vertical distance of 100 μm away from the tip. This distance is high enough for the specular reflections of both the laser light and the AFM laser diode bouncing on the cantilever ($\lambda = 670$ nm) to be strongly reduced. It is also small enough to benefit from the full numerical aperture of the fiber ($\text{NA} = 0.48$). Such a high numerical aperture has also proved to increase our experimental signal-to-noise ratio. The beam coming out of the fiber is then collimated, goes through an interference filter (centered on $\lambda = 632.8$ nm) to diminish stray light from the AFM laser diode, and finally reaches a photomultiplier tube linked to a lock-in-amplifier.

To test our system, we have carried out our experiments on a sample, fabricated by a lift-off technique, which consists of a grating (period 400 nm) of cylindrical dots of aluminum (diameter 200 nm, height 20 nm) deposited on a quartz substrate. Fig. 2a is an AFM image of the dots (scanned area $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) obtained in the constant force mode. In this mode, the oscillation amplitude of the cantilever is maintained constant during the scan. On this image, the dots appear as white or gray circles, whereas the quartz appears as a black background. The average height between the two levels is 20 nm, which indicates that, during the scanning, the tip taps not only above the dots but also above the quartz. Fig. 2b is a simultaneously obtained SNOM image of the same area, in the s-state of polarization of the laser light (the electric field is perpendicular to the plane of incidence). The white arrow in the image represents the projection of the incident wave vector on the scanned area.

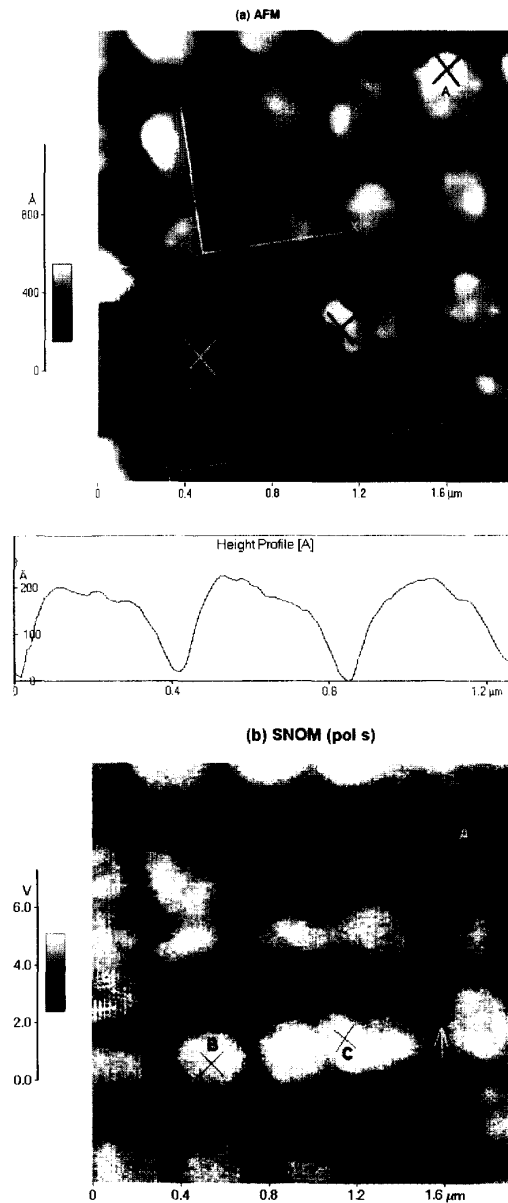


Fig. 2. Near-field images of the sample: (a) AFM image and a surface profile underneath. (b) SNOM image in s-polarization. X, Y: grating directions, white arrow: direction of illumination.

Fig. 3a is another AFM image of the sample, in a zone close to the area in Fig. 2a. The tip is removed to allow the change of polarization state from s to p (the electric field is now in the plane of incidence), then approached again. Fig. 3a is very similar to Fig. 2a, which shows that the shape of the apex of the tip has not been modified between the two scanings. Further evidence of this is illustrated in the two profiles beneath the images, showing a comparable resolution of the edges of the dots. Fig. 3b is the simultaneously recorded SNOM image in p-polarization.

Characteristics of near-field optical images are critically dependent on the modulation amplitude. If this latter is reduced to 50 nm (while the distance between the probe and the sample is unchanged), SNOM images become clearly less contrasted whereas AFM images are not modified. Another parameter of importance is the probe-to-sample distance. We switched the AFM to a different mode the tip of which now in the bottom level of the oscillation, is in a Van der Waals attractive potential. By slowly moving away the tip from the sample (a few nanometers), while AFM images are almost identical to Fig. 2a and Fig. 3a, we observed a clear degradation of the optical signal-to-noise ratio in SNOM images, up to a point where the dots completely disappear. Both observations show that the collected optical signal is not dominated by forces between the sample and the tip.

The striking features are the dramatic differences between Fig. 2b and Fig. 3b and the few similarities between Fig. 3b and its corresponding topographic image. These remarks also give evidence that our images are optical and are not force artefacts. An intriguing phenomenon is a lack of resolution in the Y-direction. This loss of resolution cannot be attributed to a change of shape of tip since dots in the AFM images are equally resolved. Besides, these results were reproduced with several tips. A clue for an explanation would be the following: in p-polarization with an angle of incidence of 70° , the electric field is dominated by its component normal to the surface. In a first approximation, this field will induce a dipole in the tip apex. Such a dipole will not radiate along its axis, that is in the direction of the optical axis of the fiber placed above the cantilever. A weak collection of the

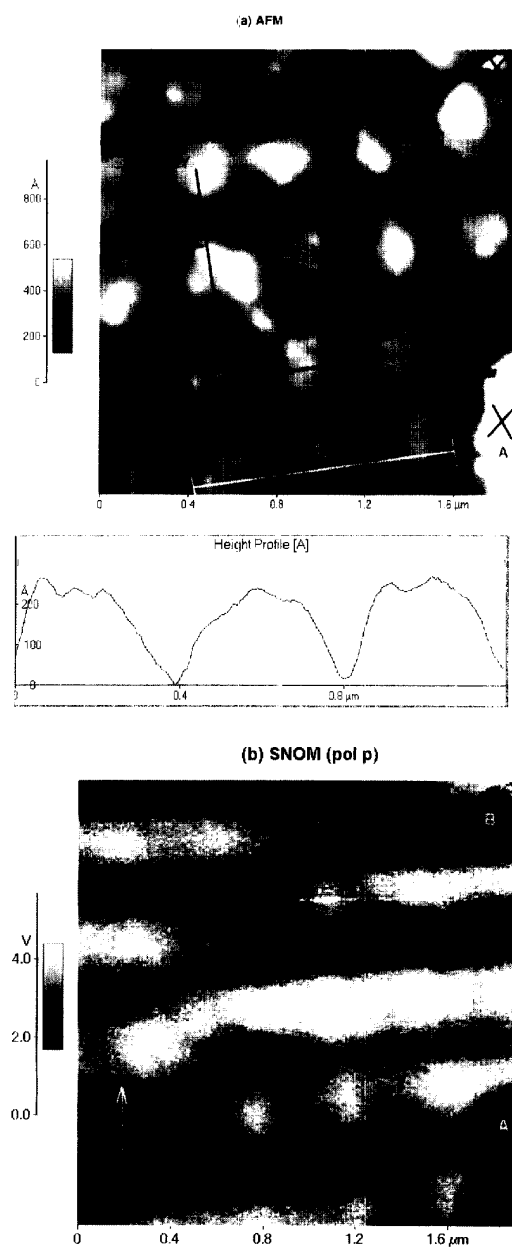


Fig. 3. Near-field images of the sample: (a) AFM image and a surface profile underneath. (b) SNOM image in p-polarization. X, Y: grating directions, white arrow: direction of illumination.

radiated field could thus lead to a loss of information in the dots.

Other details present a different contrast in the topographic and the optical images. Some topographic structures in Fig. 2a definitely appear differently in Fig. 2b. We have labeled three of these details by A, B, and C. Detail A (bump in Fig. 2a), which does not appear in Fig. 2b, could be a small protrusion of aluminum which does not produce any change in reflectivity in the SNOM image. Conversely, the bright zone of B in Fig. 2b is not related to a topographic detail in Fig. 2a, and is therefore a local enhancement of the electromagnetic field. Such an enhancement is also observed along the *X*-direction of detail C. More information on the origin of this phenomenon could be obtained by varying parameters such as the angle of incidence and the wavelength of the light, especially in case of surface plasmon excitation on the dots. If we now turn to Fig. 3a and Fig. 3b two remarkable structures are the details A and B, which appear in reverse contrast. This effect could be related to an absorption phenomenon for structures made of a different material than the aluminium dots (pollutants, dust).

This qualitative analysis of the images thus gives evidence that both Fig. 2b and Fig. 3b are not only sensitive to topographic effects but also to purely optical properties of the sample. However, SNOM images are complex and to fully interpret them, models need to be performed taking into account the interactions between the surface and the probe. Promising simulations concerning polarization effects have already been implemented [14,15], and we intend to realize experiments in the same conditions as described in the calculations. The complexity of SNOM images is further illustrated by recent works [16,17], showing that the chosen operating mode can induce artifacts. Thus, in a distance-constant mode, where the tip tracks the sample topography, part of the image can merely be an optical read-out of the motion of the tip. However, in our experimental conditions this effect should be low due to the low reflectivity of the glass substrate [17]. It should be noted that in a collection transmission mode, this artifact does not arise [17].

Therefore, for a better analysis of the near-field data, improvements will be done in our setup. This will include transmission measurements, selection of different wavelengths and angles of incidence. We also intend to test semiconductor and metallic probes, to improve the signal-to-noise ratio of our system. Finally, a comparison with models describing the apertureless configurations will be performed.

The authors would like to thank Y. Chen for providing the samples, R. Bachelot, O. Bergossi, R. Carminati and A. Madrazo for fruitful discussions.

References

- [1] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 651.
- [2] E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, R.L. Kostelak, *Science* 251 (1991) 1468.
- [3] R.C. Reddick, R.J. Warmack, T.L. Ferrell, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 767.
- [4] D. Courjon, K. Sarayeddine, M. Spajer, *Opt. Commun.* 71 (1989) 23.
- [5] F. De Fornel, L. Salomon, P. Adam, E. Bourillot, J.P. Goudonnet, M. Nevière, *Ultramicroscopy* 42–44 (1992) 422.
- [6] H.K. Wickramasinghe, C.C. Williams, Apertureless near-field optical microscope, U.S. patent 4 947 034, August 7, 1989.
- [7] T. Kataoka, K. Endo, Y. Oshikane, H. Inoue, K. Inagaki, Y. Mori, H. An, O. Kobayakawa, A. Izumi, *Ultramicroscopy* 63 (1996) 219.
- [8] F. Zenhausern, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1623.
- [9] R. Bachelot, P. Gleyzes, A.C. Boccara, *Opt. Lett.* 20 (1995) 1924.
- [10] Y. Inoué, S. Kawata, *Opt. Lett.* 19 (1994) 159.
- [11] Y. Martin, F. Zenhausern, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2475.
- [12] J.P. Fillard, M. Castagne, C. Prioleau, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 5 (1994) 427.
- [13] X. Bouju, A. Dereux, J.P. Vigneron, C. Girard, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 816.
- [14] H. Furukawa, S. Kawata, *Opt. Commun.* 132 (1996) 170.
- [15] O.J.F. Martin, C. Girard, A. Dereux, *J. Opt. Soc. Amer. A* 13 (1996) 1801.
- [16] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inoué, D.W. Pohl, L. Novotny, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2492.
- [17] R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, *J. Appl. Phys.*, in press.

Detection of an evanescent field scattered by silicon tips in an apertureless scanning near-field optical microscope*

R. Laddada, S. Benrezzak, P.M. Adam^a, G. Viardot, J.L. Bijeon, and P. Royer

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique^b, Université de technologie de Troyes,
12 rue Marie Curie, B.P. 2060, 10010 Troyes Cedex, France

Received: 20 July 1998 / Revised: 11 January 1999 / Accepted: 19 February 1999

Abstract. We describe how a commercial silicon cantilever can be used both as a force probe and a local scatterer of light. This tip can thus be used as the key element of an apertureless Scanning Near-field Optical Microscope (SNOM) combined with an Atomic Force Microscope (AFM). We use a Total Internal Reflection (TIR) illumination to provide a Fresnel evanescent wave with well-defined characteristics. We show how the weak signal issued from the near-field scattered by the tip can be extracted from the background noise. Finally we present how a signal related to the near field can also be obtained when the tip is oscillated at a frequency close to the resonance frequency of the cantilever. These results are compared with a simulation of the lock-in detection. Finally we describe the role of the vibration amplitude on the signal.

PACS. 07.79.Fc Near-field scanning optical microscopes – 61.16.Ch Scanning probe microscopy: scanning tunneling, atomic force, scanning optical, magnetic force, etc.

1 Introduction

The resolution of an optical classical microscope, limited by the well-known Abbe-Rayleigh criterion, was overcome by the advent of the Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) [1–4]. This new type of microscopy is based on the fact that the electromagnetic field scattered by an object illuminated by a light source contains two terms: a propagating term (far field) and a non propagating term (near field) which contains subwavelength information. Thus various types of near field scanning microscopes arose, permitting the measurement of the near-field and a high spatial resolution. Among them, the apertureless scheme appears to present some advantages in terms of resolution and probe fabrication [5–8].

Our set-up, described in details elsewhere, consists in a combination of a standard commercial AFM (Atomic Force Microscope) and a home made apertureless SNOM [9,10]. The association of a SNOM and an AFM in a combined system [11–13] allows to simultaneously generate optical and topographic images and to control efficiently the probe-to-sample distance. It can improve the interpretation and the separation of the two types of information. This association also allows to avoid the damaging of the probes on the surface of the sample (frequently observed in experiments with a feedback based on the near

field optical signal). In our specific set-up, several experimental configurations with different illumination and collection modes have been implemented (e.g.: transmission, reflection [14]). Our apertureless SNOM uses AFM tips as scattering probes placed in the near-field of the sample. Thus these tips are directly used as apertureless optical probes without being modified. Moreover, different kinds of tip materials and shapes are available, giving rise to numerous possible applications.

In the apertureless configuration, as in all SNOM set-ups, it is important to establish a relationship between the collected signal and the near field above the sample. This leads to a better comprehension of the process of image formation which is difficult to analyze because of far-field effects and artefacts contributions [15–17]. The purpose of this article is to demonstrate the ability of our apertureless SNOM set-up to detect a standard evanescent wave with commercial silicon tips both in vibrating and non-vibrating modes. When used for AFM imaging the vibrating mode corresponds to the non-contact mode or the intermittent-contact mode. The non-vibrating mode corresponds to the contact mode. Our reference field is the Fresnel evanescent wave present at the prism-air interface when the incident light passes through a prism at an angle larger than the critical angle (Total Internal Reflection). The characteristics of this wave, such as the penetration depth, are perfectly given by the theory. In addition, this configuration improves the signal-to-noise ratio by removing multiple reflections between the sample and the cantilever and by a better control of the detection parameters.

* This paper was presented at the special Colloquium CFMCP held at Strasbourg-Illkirch the July 1st-3rd, 1998.

^a e-mail: adam@univ-troyes.fr

^b LNIO

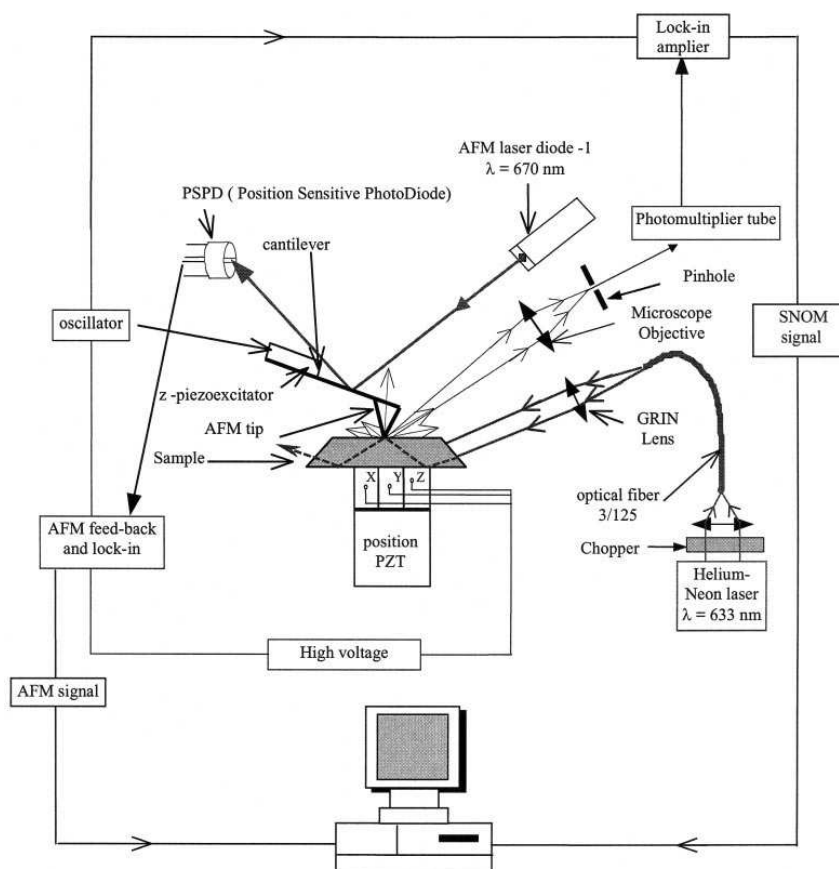


Fig. 1. Experimental set-up.

Several groups have showed the possibility of scattering Fresnel evanescent waves by apertureless nanoprobe [11,12,18–21]. To our knowledge, none of them used silicon commercial probes to detect these waves in the visible range and in the vibrating mode. We compare, in this specific mode, the experimental curves with calculated data resulting from a modeling of the lock-in detection.

In this work, we first describe the experimental set-up and then show experimental results obtained with silicon and silicon nitride probes in the non-vibrating mode. In the vibrating mode, we present the lock-in detection model used to compute the calculated curves, which we compare to experimental results obtained with silicon tips. We also show the influence of the amplitude of oscillation on the output signal of the detection.

2 Experimental set-up

In this part we present our experimental set-up (Fig. 1). Let us recall that our SNOM acquisition system consists in a combination of an AFM and an apertureless SNOM.

2.1 The AFM

Our AFM is a standard commercial CP model from Park Scientific Instruments (PSI). The detection of the forces acting on the cantilever is performed by a classical position sensitive photodetector associated to a laser diode. The spot position, issued from this laser diode is maintained as far as possible from the extremity of the cantilever, and thus far away from the tip to minimize its contribution in the SNOM signal. We use two types of cantilevers: silicon nitride cantilevers with a hollow pyramidal tip (Microlever from PSI) and silicon cantilevers with a paraboloidal tip (Ultralever from PSI). SEM (Scanning Electron Microscopy) images of these tips are showed in Figure 2. The displacement of the prism under the tip is ensured by an x - y - z piezotranslator tube (PZT tube).

In this work we use the AFM to control the probe-to-sample distance and to generate curves giving the inter-atomic forces acting on the probe *versus* the extension of the PZT tube. We will refer to them as force *versus* distance curves. They are recorded by moving the PZT tube up and down while measuring the cantilever bending when the probe does not oscillate (non-vibrating mode), or while measuring the oscillation damping when the probe vibrates (vibrating mode).

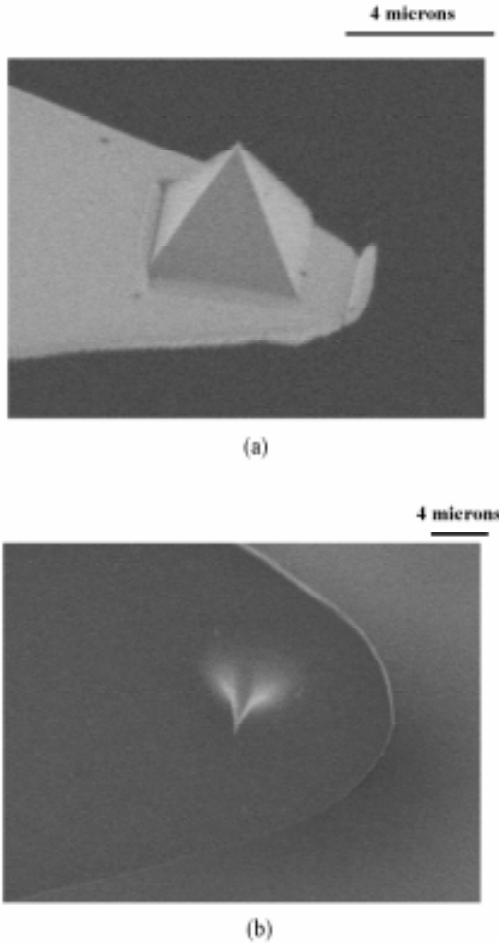


Fig. 2. AFM probes. (a) Silicon nitride probe (PSI Microlever): stiffness is 0.5 N/m, refractive index is 2.02 at $\lambda = 632.8$ nm, cantilever thick $0.6 \mu\text{m}$, 108° shaped pyramid, average tip end diameter being 20 nm ; (b) silicon probe (PSI Ultralever): stiffness is 2.1 N/m, refractive index is $3.88 + j0.02$ at $\lambda = 632.8$ nm, skin depth is $2.6 \mu\text{m}$, cantilever thick is $2 \mu\text{m}$, average tip end diameter being 20 nm .

2.2 The apertureless SNOM

The illumination path consists of a helium-neon laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) whose beam is launched into an monomode optical fiber ($3/125$, $NA = 0.12$). This beam can be modulated by a mechanical chopper. A gradient index lens (GRIN lens) collimates the light issued from the fiber toward a dove prism at an angle of incidence larger than the critical angle. This creates the Fresnel evanescent wave at the quartz-air interface. The AFM tip is positioned above the area where the total reflection takes place. This area is located by a slightly luminous spot due to the scattering of evanescent waves by the surface roughness of the prism. The AFM tip has two functions: in addition to its role of atomic force sensor, it also acts as a scattering probe.

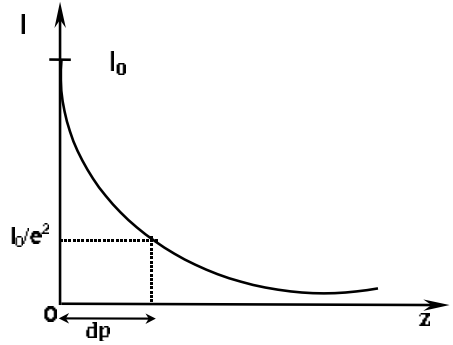


Fig. 3. Total internal reflection between two media.

However, this double role implies that the near-field optical signal may be influenced by the forces acting on the probe for short probe-to-sample distances. When the probe is rather close to the surface of the prism, it scatters the near-field by converting the Fresnel evanescent waves into propagating ones. The propagative waves are detected in far-field by a photomultiplier through a microscope objective focused on the AFM tip and spatially filtered by a pinhole (Fig. 1) to minimize the stray light. This small aperture selects an area of about $10 \mu\text{m}$ in diameter around the tip. The luminous flux is then converted by a photomultiplier tube in a signal readable by a lock-in amplifier tuned to the chopper frequency in the case of the non-vibrating mode and the resonance frequency of the cantilever in the case of the vibrating mode.

We will see further the impact of the modulation of the laser and the spatial filtering on the experimental results. The AFM software is used to acquire both forces and optical data *versus* the motion of the piezo tube.

3 Results and discussions

The amplitude of the Fresnel evanescent electric field *versus* the distance z in the case of total internal reflection between two media of index n_1 (incident medium) and n_2 is given by:

$$E(z) = E_0 e^{-z/d_p} \quad \text{with} \quad d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad (1)$$

- d_p : penetration depth;
- λ : wavelength of the incident beam;
- θ : angle of incidence ($\theta > \theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$);
- E_0 : amplitude of the electric field at $z = 0$ (at the prism-air interface);
- z : distance to the interface where the total internal reflection takes place ($z > 0$, Fig. 3).

In our experiments medium 1 is a quartz prism ($n_1 = 1.51$) and medium 2 is air ($n_2 \approx 1$).

The intensity I of the field being the square of the amplitude, one has (Fig. 2):

$$I = I_0 e^{-2z/d_p} \quad (2)$$

I_0 is the intensity of the electric field at the prism-air interface. The penetration depth corresponds to the distance at which i is divided by a factor e^2 .

As mentioned before, the scattering of this evanescent field is performed by two kinds of probes: silicon nitride (Fig. 2a) and silicon tips (Fig. 2b). Silicon has a higher scattering efficiency than silicon nitride which has been widely used in SNOM's for its transparency. Silicon nitride transmits the near-field photons through the cantilever toward the far-field detector. When the silicon probes are used, the near-field scattered photons have to pass through the silicon cantilever for the lever extremity completely masks the tip. Indeed, silicon is opaque in the visible wavelength range and the thickness of the silicon cantilever is about one skin depth (about $2\ \mu\text{m}$ at $633\ \text{nm}$). Consequently, only thirty percent of the near-field signal is transmitted through the silicon cantilever.

In this work, we present results in two operating modes: non-vibrating and vibrating modes. These modes are both used by the AFM to generate topographical images. We will see below that the vibrating mode is more preferable in many experimental conditions. Let us start by showing results in the non-vibrating mode.

3.1 Non vibrating mode results

In this mode, the force curve and the optical intensity curve are simultaneously recorded. Figure 4a represents the force *versus* distance curve. Since the cantilever bending represents the vertical force acting on the tip, the system essentially measures this force as the PZT tube sweeps up and down. In this curve the vertical axis represents the inter-atomic forces acting on the silicon probe measured by the resulting bending of the cantilever. The horizontal axis represents the extension of the piezo-tube. At the right side of the extending force curve (A: point on the continued line in Fig. 4a), the PZT tube is fully retracted and the cantilever is unbent. As the PZT tube extends (between A and B), the cantilever remains unbent until the tip comes close enough to the sample surface to interact with repulsive forces (between B and C in Fig. 4a). B defines the contact between the probe and the prism surface. The horizontal part of the curve (between B' and C) corresponds to the saturation of the AFM photodetector. From C, the PZT tube begins to retract. The retracting force curve (dashed line on the Fig. 4a) is different from the extending curve because of the hysteresis behavior of the PZT tube and the presence of a water layer on the surface. This water layer (between E and F in Fig. 4a) exerts a capillary force that is strong and attractive. As the PZT tube pulls away from the surface, the water holds the tip in contact with the surface, bending the cantilever strongly towards the surface. At a definite point (F), depending upon the thickness of the water layer, the PZT tube retracts enough so that the tip springs free. F is known as the snap-back point. As the PZT tube continues to retract beyond the snap-back point (between F and A), the cantilever remains undeflected as the PZT tube moves away from the surface in free space.

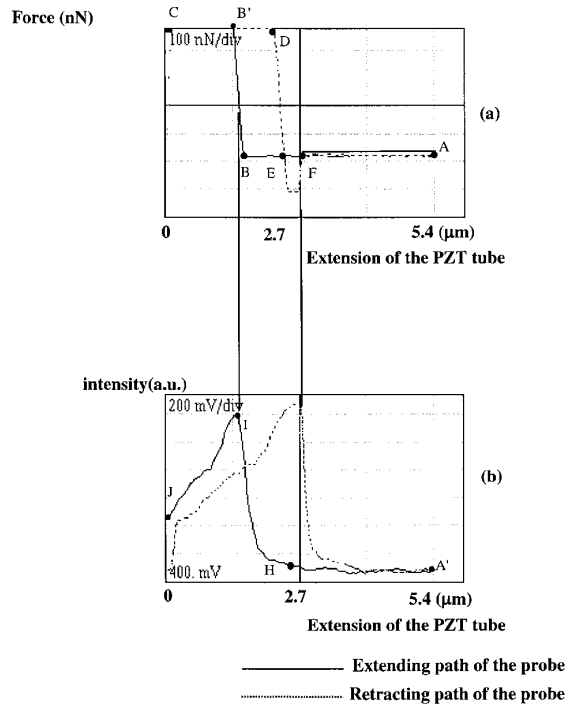


Fig. 4. (a) Force *versus* distance curve. (b) Scattered light in the non-vibrating mode.

Figure 4b shows an experimental curve which corresponds to the intensity of the scattered light *versus* the probe-to-sample distance. This curve has been simultaneously acquired with the force *vs.* distance curve showed in Figure 4a. In this case, the light from the He-Ne laser is modulated by a mechanical chopper at the frequency of 10 kHz and we used a pinhole as a spatial filter. This curve represents the signal detected by the photomultiplier *versus* the extension of the piezoelectric tube. The right part of the optical extending curve (between points A' and H in Fig. 4b) corresponds to the average level of the far-field detected signal. While approaching the prism toward the cantilever (between H and I), the probe starts to detect the Fresnel evanescent field. The maximum of the signal (point I) is reached near the contact with the sample surface (near B in Fig. 4a). Between I and J in Figure 4b, the AFM cantilever is strongly bent by the repulsive forces which changes the position of the tip regarding to the field depth of the microscope objective. As a result, the level of the detected signal is reduced. On the optical retracting curve (dashed curve in Fig. 4b), the total reflection, as well as in the extending curve, takes place at the water layer-air interface. Nevertheless, in the retracting curve, the total reflection starts at F, and not D, so that this curve shows an asymmetric behavior compared with the extending curve. The shift of the retracting curve is due to the presence of the water layer which, in the retracting situation, holds the tip in contact with the surface as explained above. At F, the probe releases from

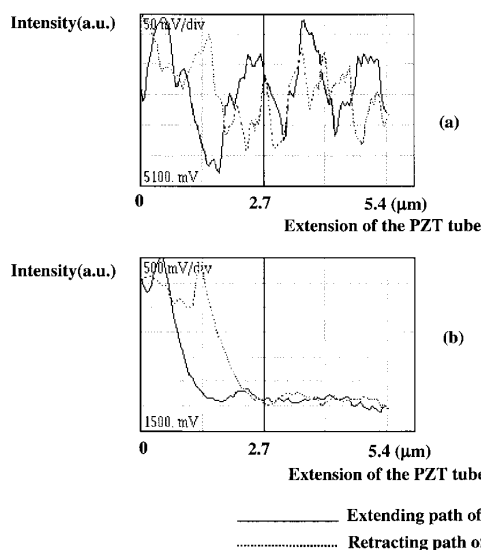


Fig. 5. The role of spatial filtering; (a) detection without pinhole, (b) detection with pinhole.

the water layer and then scatters the Fresnel evanescent wave. One also notes a good agreement with the awaited value of the penetration depth (230 nm) corresponding to an illumination angle of 45° (250 nm calculated from formula (1)).

The optical signal detected by the photomultiplier is so weak that, to extract it from the noise, one has to modulate the He-Ne laser and use a spatial filtering. Let us see the effect of these two parameters on the experimental results. Figure 5, obtained with the modulation of the He-Ne laser, shows the role of the pinhole (spatial filter) on the detection of the Fresnel evanescent field. The loss of the signal in Figure 5a (without pinhole) is due to a high level of light scattered by the prism roughness. This effect strongly reduces the signal-to-noise ratio. Figure 5b is acquired immediately (in the same conditions) after the curve of Figure 5a but with spatial filtering. It sets forth that a pinhole is necessary to detect the scattered evanescent waves coming from the probe. It also should be remarked that if the pinhole selects a part of the cantilever not including the tip, no signal is obtained. The scattering of evanescent waves by the body of the cantilever is therefore much weaker than the tip contribution.

Figures 6a and 6b now show the effect of the incident light modulation on the detection of the SNOM signal. The spatial filtering is maintained. Without modulation (Fig. 6a), the noise level masks the near-field signal. This is due to the surrounding stray light (from the AFM laser diode and the ambient light). Electronic noise also contributes to the noise. By modulating the incident beam (Fig. 6b), we only detect the signal at a selected frequency (here 10 kHz). It allows to eliminate the electronic noise present at the other frequencies.

The detection of the Fresnel evanescent wave can also be obtained by a dielectric tip, as seen in Figure 7 which

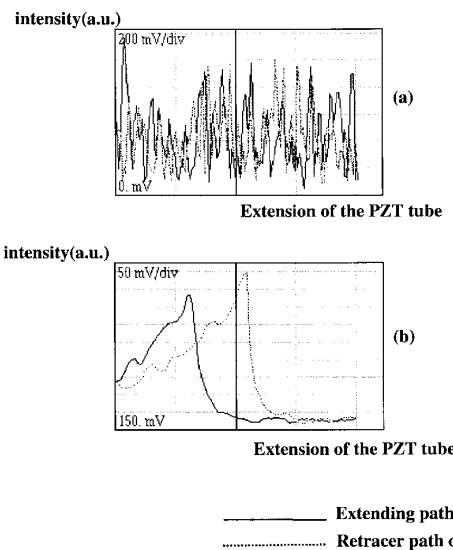


Fig. 6. The role of the modulation of the incident beam (10 kHz); (a) experimental curve without modulation, (b) experimental curve with modulation.

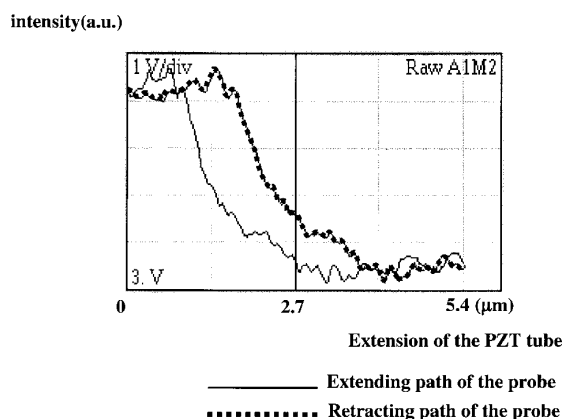


Fig. 7. Scattered light in non-vibrating mode with a silicon nitride tip.

shows an experimental curve obtained with a silicon nitride cantilever. The angle of illumination is lower than 45° (the penetration depth is greater than 250 nm). The signal-to-noise ratio of this curve is diminished if compared with that obtained with a silicon tip in Figure 4b. This may be due to the lower scattering efficiency of silicon nitride. Apparently, the transparency of the silicon nitride cantilever does not compensate the weak scattering efficiency of the tip. Other advantages of silicon tips are the possibility to use them in the vibrating mode of the AFM (if the stiffness of the lever is high enough) and their hyperbolic shape which usually gives a better lateral resolution than the pyramidal SiN probes.

In conclusion of this part, we showed we could detect in the far field the scattering of Fresnel evanescent waves

by Si and SiN tips, the signal-to-noise ratio being better in the case of silicon tips. We also showed that the signal is weak and we need to modulate the incident light and use a spatial filtering to detect the SNOM signal. Unfortunately, the non-vibrating mode is not adapted for many interesting experimental applications. We will thus show how the vibration mode is also suitable to detect the SNOM signal. The results in this mode are presented below.

3.2 Vibrating mode results

The vibrating mode consists in the oscillation of the probe close to the resonance frequency of the AFM cantilever (typically between 30 and 300 kHz). The probe vibration acts as a super spatial filtering which reduces the filtered zone to an area with approximately tip end dimensions. We will see that we do not need to modulate the incident beam to detect the Fresnel evanescent wave. This mode allows a good separation of the near-field optical signal from the far-field optical background. The detection of a modulated optical signal can be, in first approximation, described in the following way: when the tip is away from the sample (high position of the tip during the vibration), it only scatters the electromagnetic far-field, while in contact the tip scatters both the far-field and the near-field, thus providing a contrast mechanism if the vibration amplitude is high enough. The spatial filtering with the pin-hole is maintained to limit the amount of far-field light falling on the photomultiplier in order to improve the sensitivity of the detection.

The advantage of the vibrating mode compared to the modulation of the incident beam is to increase the signal-to-noise ratio of the experimental setup. For example, in the case of very rough samples, the near-field signal can be masked by the far-field scattered light [18]. This mode is also useful if the total reflection illumination is not used, for the presence of multiple reflections between the cantilever and the sample surface shadows the optical near-field in the non-vibrating mode. Furthermore, certain types of samples can not be scanned with the contact mode (non vibrating mode) like soft samples.

We recall that the SiN cantilevers are not adapted to the vibrating mode (weak stiffness) so all experimental curves in this section were obtained with silicon cantilevers. They are compared with calculations which model the signal issued from the lock-in detector. We suppose that the intensity of the diffracted signal detected in the far-field region is proportional to the intensity of the near-field at the probe location according to the passive probe approximation [22, 23].

The principle of the calculation is to discretize the sinusoidal course of the probe and to compute the output value provided by the lock-in detection. This calculation is performed for 600 points of the PZT tube course. This set of values constitutes the simulated curve.

Let us explain the details of the calculations. If z is the probe-to-sample distance and i the intensity of the Fresnel

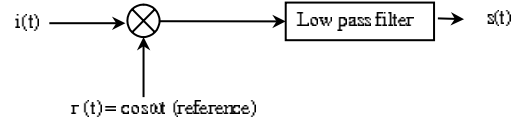


Fig. 8. A simplified scheme of a lock-in detector.

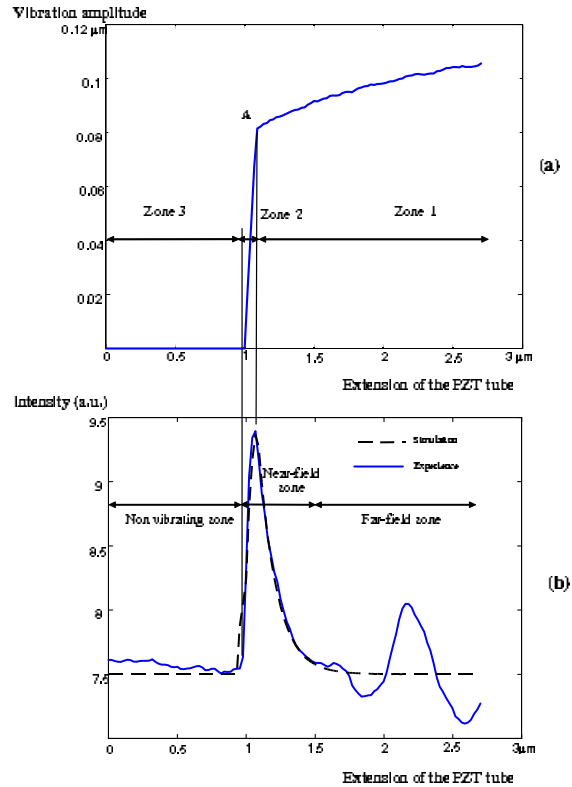


Fig. 9. (a) Vibration amplitude versus the extension of the piezo-tube. (b) Comparison between experimental and calculated curves in vibrating mode.

evanescent field, we can write:

$$z(t) = B + A \cos \omega t \quad \text{and} \quad i(z) = I_0 e^{-2z/d_p} \quad (3)$$

finally:

$$i(t) = I_0 e^{-2(B+A \cos \omega t)/d_p} \quad (4)$$

where :

- A : vibration amplitude of the probe;
- B : average position of the probe (given by the piezo motion);
- ω : vibration pulsation of the probe;

where $i(t)$ represents the input signal of the lock-in detector. The incident angle is assumed to be about 45° which corresponds (Eq. (1)) to a penetration depth of about 250 nm. The lock-in detector is modeled by a simple multiplier circuit and a low-pass filter with a time-constant τ

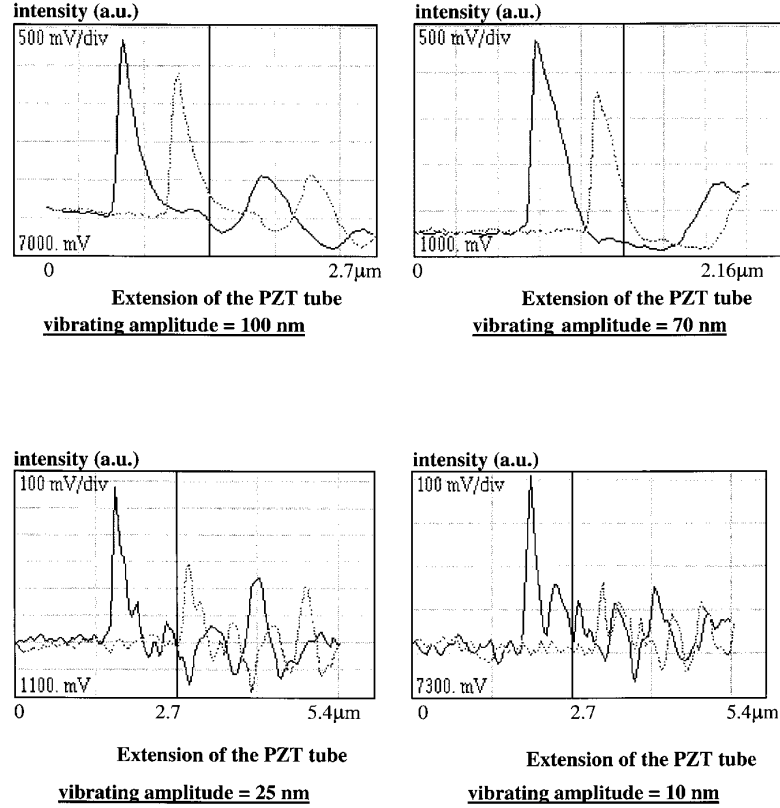


Fig. 10. The effect of the variation of vibrating amplitude on experimental curves.

(Fig. 8). The output signal $s(t)$ is thus given by:

$$s(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t i(u)r(u)du \quad (5)$$

$r(u)$ is the reference signal which is generally a sine wave function with a frequency equal to that of the probe vibration.

This equation is solved numerically for each average position of the probe taking into account the actual variation of the amplitude of the probe during the piezo motion (Fig. 9a). In this figure, we show the variation of the vibration amplitude of the probe *versus* the motion of the piezoelectric tube. This curve is divided into three zones. The slight decrease of zone 1 is probably due to the forces exerted by the layer of air confined between the AFM cantilever and the surface [24]. Capacitive forces [25], originating in the contact potential between the probe and the sample surface, can also contribute to the amplitude damping in the zone 1. In the second zone (zone 2 in Fig. 9a), the probe comes in contact with the prism surface and the repulsive forces dramatically damp the vibration amplitude. The starting point of this zone (point A) defines the contact between the probe and the sample. In the third part (zone 3) of the curve, the probe is maintained in contact with the prism and does not vibrate.

Let us note here that the calculations are based on this experimental curve to model the lock-in output signal.

Figure 9b shows a comparison between the experimental curve which represents the output signal of the lock-in detector and a curve resulting from the calculations presented above. The initial vibrating amplitude is about 100 nm. In the far-field zone, the two curves do not coincide for the calculations do not take into account the modulated optical far-field. The structure observed in this far-field zone may be due to a complex interference phenomenon between the probe and the prism surface. In the non vibrating zone no signal is detected and the lock-in output signal is equal to the background level. In the near-field zone (as far as 500 nm from the surface) showed in Figure 9b, the experimental results and the calculations are in good agreement. Indeed, the theoretical curve is obtained with a Fresnel evanescent wave having a penetration depth (≈ 250 nm) corresponding to the actual illumination angle ($\approx 45^\circ$). A good agreement is also obtained in the damped amplitude zone (zone 2 in Fig. 9a) where the detected signal falls down abruptly. This is due to the drastic reduction of the vibrating amplitude.

This effect of the variation of the vibration amplitude on the near-field signal is clearly showed in Figure 10. On the experimental curves, we note a reduction of the signal-to-noise ratio with the amplitude of vibration. This is due

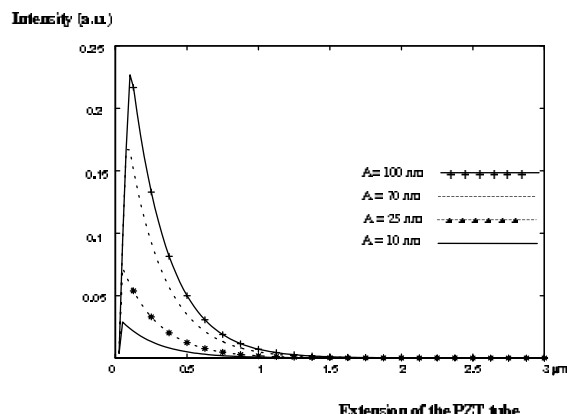


Fig. 11. The effect of the variation of vibrating amplitude on calculated curves.

to the reduction of the modulated signal detected by the lock-in, in as much as, during its sinusoidal path, the tip is faced with lower intensity variations of the evanescent field. This effect is confirmed by the calculations showed in Figure 11. It can explain a loss in the image contrast which was previously observed when the vibrating amplitude is reduced [9,10,14].

When using a lock-in detection in the vibrating mode, one often supposes that the measured signal is proportional to the derivative of the field intensity with respect to z . In order to investigate this assumption, equation (4) is expanded with respect to A/dp . This expansion is easily done owing to the exponential form of the Fresnel field. The amplitude of the lock-in output signal at the pulsation ω is given by:

$$I_{\omega}(A, B) = I_{\max} e^{-2B/dp} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2A/dp)^{2k+1}}{(k+1)! k! 2^{2k}}. \quad (6)$$

In order to fit the experimental results with this formula we had to use the first twenty terms of the expansion. We also noted that the nearer is the probe from the sample surface, the lower is the number of terms needed to fit the curve. This effect shows that, in the tapping mode and in total reflection illumination, the lock-in amplifier does not provide a signal proportional to the first derivative of the intensity with respect to z , which would be obtained by keeping only the first-order term in equation (6). This only occurs when the probe is very near the sample surface and vibrates with a very low amplitude (typically, a few nanometers).

4 Conclusion and perspectives

In summary, we have demonstrated the possibility of detecting the scattering of Fresnel evanescent waves by a silicon tip in an apertureless SNOM. The detected signal is weak and we have to modulate the incident beam and use a spatial filter to extract it with a lock-in detection.

We showed that the detection of evanescent waves is also possible when the tip is oscillated (vibrating mode)

with various amplitudes. This vibration can be very useful to efficiently eliminate background stray light in specific SNOM's experiments. In this case we have seen that the experimental results are in good agreement with theoretical data resulting from a model of the lock-in detection. A reduction of the near-field detected signal when reducing the vibration amplitude is observed. This is confirmed by the calculations.

Further experiments dealing with the role of the polarization and the angle of far-field collection are in progress. We will also investigate the properties of metallic probes to further enhance the signal-to-noise ratio and the confinement of electromagnetic field. The total internal reflection illumination combined with probes having a high scattering efficiency should allow us to carry out spectroscopy experiments where extremely weak signals are to be detected.

References

1. E.H. Synge, *Philos. Mag.* **6**, 356 (1928).
2. E.A. Ash, G. Nicholls, *Nature* **237**, 510 (1972).
3. D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
4. E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, R.L. Kostelak, *Science* **251**, 1468 (1991).
5. H.K. Wickramasinghe, C.C. Williams, U.S. patent, 4 947 034 (1989).
6. Y. Martin, S. Riston, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1 (1997).
7. R. Bachelot, P. Gleyzes, A.C. Boccara, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, 389 (1995).
8. Y. Inouye, S. Kawata, *Opt. Lett.* **19**, 159 (1994).
9. P.M. Adam, P. Royer, R. Laddada, J.L. Bijeon, *Appl. Optics* **37**, 1814 (1998).
10. P.M. Adam, P. Royer, R. Laddada, J.L. Bijeon, *Ultramicroscopy* **71**, 327 (1998).
11. F. Baida, C. Mered, D. Courjon, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, 19 (1994).
12. N.F. van Hulst, M.P.H. Moers, O.F.J. Noordman, T. Faulkner, F.B. Segerink, K. van der Werf, B. De Grooth, B. Bögler, *SPIE Proc.* **1630**, 43 (1992).
13. R. Toledo-Crow, P.C. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2957 (1992).
14. R. Laddada, P.M. Adam, P. Royer, J.L. Bijeon, *Opt. Eng.* **37**, 2142 (1998).
15. B. Hecht, H. Bielefeld, Y. Inouye, D.W. Pohl, *J. Appl. Phys.* **81**, 2492 (1997).
16. R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, J.J. Greffet, *J. Appl. Phys.* **82**, 501 (1997).
17. S. Bozhevolnyi, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2254 (1997).
18. Y. Inouye, S. Kawata, *Opt. Lett.* **19**, 159 (1994).
19. J.P. Fillard, M. Castagne, Ch. Prioleau, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5**, 427 (1994).
20. P. Bauer, B. Hecht, C. Rossel, *Ultramicroscopy* **61**, 127 (1995).
21. K. Fukuzawa, H. Kuwano, *J. Appl. Phys.* **79**, 8174 (1996).
22. R. Carminati, Ph.D. thesis, École Centrale de Paris, 1996.
23. A. Madrazo *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. A* **15**, 109 (1998).
24. P. Fontaine, P. Guenoun, J. Dailant, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4145 (1997).
25. S. Hudlet, M. Saint-Jean, C. Guthmann, J. Berger, *Eur. Phys. J. B* **2**, 5 (1998).



ELSEVIER

15 January 2000

Optics Communications 174 (2000) 91–98

OPTICS
COMMUNICATIONS

www.elsevier.com/locate/optcom

Analysis of the influence of the tip vibration in the formation of images in apertureless scanning near-field optical microscopy

P.M. Adam^{*}, J.L. Bijeon, G. Viardot, P. Royer

*Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie,
BP 2060, 10010 Troyes Cedex, France*

Received 5 July 1999; received in revised form 1 November 1999; accepted 10 November 1999

Abstract

The theoretical influence of the vertical vibration of the tip is investigated to calculate the images of a quartz grating in an apertureless scanning near-field optical microscope configuration, a realistic model is used for the simulation of the lock-in detection. It is shown that the output signal issued from the lock-in detection cannot be simply approximated by a mere difference between the intensities of the field between the top and bottom positions of the tip oscillation. Several modes of the lock-in detection, amplitude and phase, X and Y channels, at the fundamental frequency or for the following harmonics, though all leading to images containing high spatial frequencies of the grating, show significant differences that can induce misinterpretations in specific cases. ©2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 07.79.Fc; 61.16.Ch

Keywords: Near-field optics; Scanning near-field optical microscopy; Apertureless

1. Introduction

Scanning near-field optical microscopy (SNOM) has proved to be a powerful tool to improve the lateral resolution of optical microscopes [1–4]. The so-called diffraction barrier is overpassed by detecting the sub-wavelength information contained in the evanescent field of the illuminated sample surface. Apertureless SNOM is a particular configuration where a sharp tip is brought in the vicinity of the

illuminated sample where it scatters the evanescent field which is then far-field detected [5–9]. The probes commonly used are atomic force microscopes cantilevers with a sharpened tip at the end [5,8,9]. Home-made tungsten tips are also used for their high scattering efficiency and the low background scattered signal issued from the cylindrical body of the lever [6,7]. However, in all cases, the evanescent field scattered by the tip is much lower than the total far-field scattered by the sample surface. In order to extract the weak scattered field from the important far-field background, the tip is used in the tapping mode where it vibrates perpendicularly to the surface. The vibration frequency is chosen to be close to the resonant frequency of the lever holding the tip.

^{*} Corresponding author. Fax: +33-3-25715675; e-mail: pierre-michel.adam@univ-troyes.fr

So far, few theoretical works have been devoted to apertureless SNOMs. Previous studies have shown how metallic or non-metallic tips can confine and enhance the electromagnetic field in their vicinity [10–13]. In particular, it was shown that when enhancement of the field under the tip is realized, this tip acts not only as a nanodetector but also as a nanosource [11]. The role of parameters such as the angle of incidence, the polarization of the incident light as well as the angle of collection of the scattered waves have also been investigated to better understand the physical mechanisms governing the images [11]. A first attempt to assess the role of the modulation of the tip in the lock-in output signal was performed by the same authors. They calculate the first derivative of the field in a direction perpendicular to the surface and showed that this derivative enables to favour the high spatial frequencies contained in the near-field. However, such a description is only suitable when the amplitude vibration is so low that, along the vertical trajectory of the tip, the intensity of the field can be assumed to be a linear function of the probe-to-sample distance z . In this case only, the output signal from the lock-in detection is simply proportional to the difference between the field intensities seen by the tip in the bottom and top positions of its oscillation. In many experimental situations, high amplitudes (from 50 to 200 nm) were necessary to obtain a sufficient signal-to-noise ratio in the images [6–9]. For such amplitudes, it has been shown that, even for a low decaying electromagnetic field (a Fresnel evanescent wave with a depth of penetration of 250 nm), the output signal from the lock-in detection can not be described by a simple difference between two intensities seen by the tip, at the extrema of its vertical oscillation [14].

The aim of our paper is to present a rigorous simulation of the tip vibration for a complex near-field distribution. The sample is a grating with a rectangular profile. In a first part, we will describe the method of calculation. The role of the vibration amplitude is then investigated, where we will demonstrate that the signal is not simply a mere difference between the fields intensities seen by the tip in the top and bottom positions of its trajectory. We will then show how the choice of the different outputs of the lock-in detection affect the signal, creating artefacts in some cases. We finally present

how the lock-in signal artefacts depend on the illumination configuration of the sample.

2. Description of the method

The method for calculating the output signal from the lock-in detection can be followed in four steps. The path followed by the tip is first decomposed in a row of discrete values (Fig. 1(a)).

If we assume a perfectly sinusoidal vibration of the tip, the path $z(t)$ is thus given by the formula:

$$z(t) = B + A \cos \omega t$$

where B is the average position of the tip, A is the vibration amplitude, and ω is the pulsation. The electromagnetic field intensity is calculated for each position of the tip (Fig. 1(b)), which then enables to compute the variations of the field intensity during an oscillation of the tip (Fig. 1(c)). The square of the electric field above the sample surface is calculated with the 3-D multilayer perturbative Rayleigh theory described by Barchiesi [15]. In our sample geometry, the convergence criteria (roughness is small compared to the wavelength and the grating periodicity) of the theory are achieved. In our calculations we do not take into account the presence of the probe. We thus suppose that the scattered field from the tip is proportional to the near-field existing above the sample surface in the absence of the probe (according to the passive probe approximation).

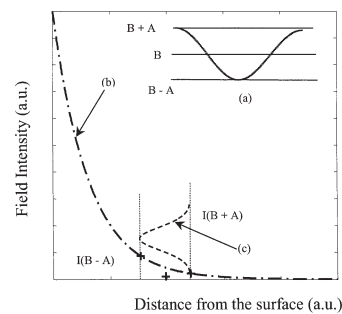


Fig. 1. (a) Discretized vertical oscillation of the tip. (b) Corresponding near-field from top ($B + A$) to bottom ($B - A$) positions of the tip. (c) Near-field intensity variations during a tip oscillation.

The fourth step is the calculation of the lock-in output signal. Two closely related techniques were used which gave identical results. In the first approach, the field intensity of Fig. 1(c) is multiplied by a $\cos \omega t$ function and the mean value of this product over a vibration period is computed. This calculation provides the X output of the lock-in. The Y output is obtained by multiplying Fig. 1(c) by $\sin \omega t$ and then taking the mean value. The amplitude and the phase of the signal can then be easily obtained from X and Y . A second approach is to directly calculate the Fourier transform of the input signal $I(t)$ displayed in Fig. 1(c). The Fourier transform of $I(t)$ gives:

$$\begin{aligned} \int I(t) \exp j\omega t &= \int I(t) \cos \omega t + j \int I(t) \sin \omega t \\ &= X(\omega) + jY(\omega) \end{aligned}$$

where X and Y give the outputs of the lock-in detection at the fundamental frequency. If needed, the characteristics of all the following signal harmonics (at 2ω , 3ω , ...) are obtained from the Fourier transform coefficients. The amplitude and phase of the signal at the chosen pulsation are then easily calculated from X and Y . We stress that the method described to compute the output signals from the lock-in detection could be applied, whatever the model used to compute the input signal $I(t)$. Indeed, this input signal is proportional to the signal reaching the photodetector, which can be the result of any electromagnetic model. In particular, models taking into account the interaction between the tip and the sample could be associated with our method.

3. Results

The sample studied is a quartz grating with a rectangular profile (Fig. 2). The periodicity of the grating is 100 nm, the width and the depth of the grooves are 50 and 5 nm, respectively. Fig. 3 displays the transmitted near-field intensity when the grating is illuminated in normal incidence in p polarization. As previously observed [16,17], the distributions of the intensity along x , for each z distance, do not reproduce the profile of the grating. The contrast of these distributions as well as the sharp structures at the edges (linked to the incident electric field

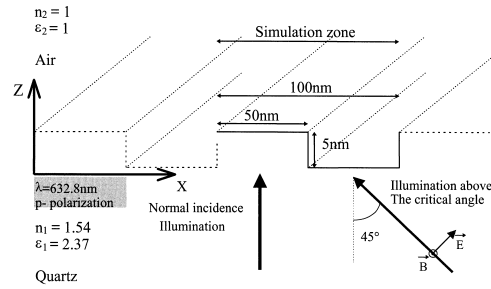


Fig. 2. Schematics of the quartz grating illuminated by a plane wave in p polarization.

direction through the boundary conditions at the quartz–air interface) are strongly reduced when the distance to the surface increases. Above $z = 50$ nm, the intensity lines do not exhibit any resolution on the grating. These results are expected in as much as, the periodicity of the grating being lower than $\lambda/2$, the near-field above the surface is only composed of evanescent components, except for the field transmitted by the flat interface. Another remarkable feature of Fig. 3 is that the field intensity increases with z for positions on the x axis ranging from $x = 0$ to $x = 50$ nm, whereas it decreases for $x > 50$ nm to $x = 100$ nm. The decreasing or increasing of the field intensity along z originates in constructive or destructive interferences between the field transmitted by the flat interface (zero order field) and the diffracted field containing the high harmonics of the grating (composed of purely evanescent waves in our case) as described by Greffet and Carminati [18] (see formula 4.4). Above $z = 50$ nm, the intensity is only that of the zero order field.

The simulation of the tip vibration in a constant height scanning mode is represented in Fig. 4(a). In this figure, we choose to represent the amplitude R of the output signal, at the fundamental frequency (that of the probe vertical vibration) and for the three following harmonics (at frequencies $2F$, $3F$ and $4F$). The phase of the output signal also contains information on the near-field and will be addressed in Fig. 6. The parameters A and B are 40 and 50 nm, respectively. We suppose here that the vibration amplitude of the probe is constant during the scanning. In Fig. 4(b), we report the modulus of the difference of the intensities of the field at $z = 10$ nm

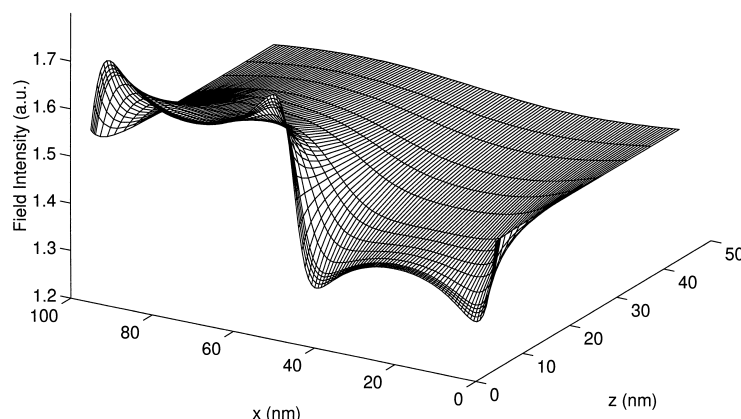


Fig. 3. Distribution of the near-field intensity in x and z directions, in the case of normal incidence illumination ($\theta_i = 0^\circ$).

(bottom position of the tip during the vertical oscillation) and $z = 90$ nm (top position of the tip). It is straightforward to see that the amplitude of the output signal R , at the fundamental frequency, cannot be approximated by the profile of Fig. 4(b). This is due to the non-linear behaviour of the field intensity with z along the whole vertical path of the probe. This important result implies that, in apertureless schemes, care should be taken in the use of approximations to model the output signal of the lock-in detection for an interpretation of experimental data. Approximating the output signal by a simple intensity difference could be valid for very small amplitudes, as long as, along the vertical trajectory of the tip, the field intensity can be approximated to be a linear function of z . As an example, in Fig. 5 (solid line), the output signal is represented for a vibration amplitude $A = 2$ nm, the average position B being 12 nm. In Fig. 5 (dashed line), the modulus of the intensities difference between the top ($z = 14$ nm) and bottom ($z = 10$ nm) positions of the tip is displayed. We thus see that, for a low amplitude vibration, the output signal is indeed proportional to the intensities difference between the two extreme positions of the tip. In such situations, one can also compute the first derivative of the field with respect to z [11].

If one is concerned with the average level and the contrast of the profiles, which are important for experiments where the background noise issued from

far-field light is strong, these quantities are the highest for the fundamental frequency and decrease when successive harmonics are considered (Fig. 4(a)). It should be noted that these harmonics exist due to the non-linear z behaviour of the field intensity which thus results in a non-sinusoidal form of the input signal (see Fig. 1(b)). However, the higher the harmonics considered, the more the dominant features in the output signal are the points (in the x axis) where the field intensity gradients along the z direction are the strongest (see Fig. 3), namely near the edges of the grating (close to $x = 5, 45, 55$ and 95 nm). Therefore, by modulating with a high amplitude complementary information is available in the signals at different frequencies of the lock-in detection: though harmonics provide a lower average signal level, they appear to enhance the contribution of high spatial frequencies of the grating. However, when successive harmonics are considered, one notes that the signal profiles less and less resemble the actual profile of the grating, and therefore, the encoding of the grating subwavelength features in the output signal could be more complex. Although not shown here, the similitude between the $2F$ profile and the intensity difference is not general. The simulations presented above were based on the assumption that the vertical motion of the tip was sinusoidal. However, the tapping of the tip on the surface might result in a non-sinusoidal oscillation. In this case, we expect our results to be modified, for, as described

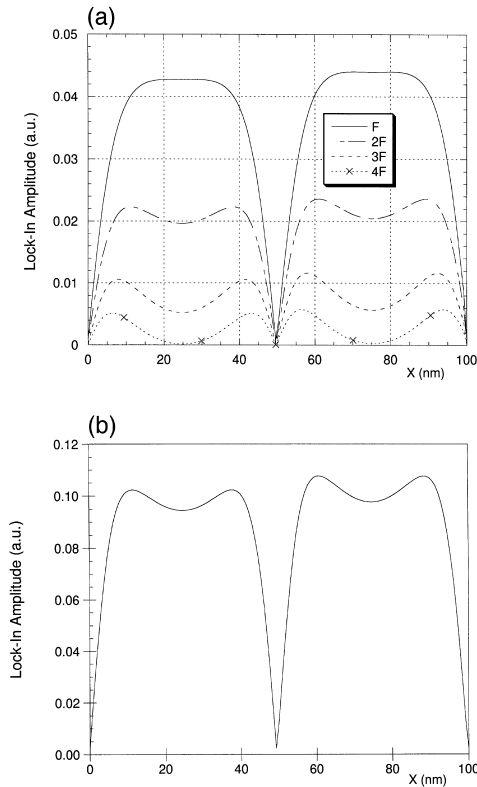


Fig. 4. (a) Amplitude R of the output signal of the lock-in detection, at the fundamental frequency F , and for the three following harmonics ($B = 50$ nm, $A = 40$ nm, $\theta_i = 0^\circ$). (b) Modulus of the intensity difference between top and bottom positions of the tip oscillation ($\theta_i = 0^\circ$).

above, the link between the near-field intensity and the motion of the tip is non-linear. If the deviation from a sinusoidal behaviour is low, we expect our method to be a good description of the lock-in output signal. If not, the experimental measurement of the actual shape of the tip oscillation could be used to build the actual input signal $I(t)$. Then, again, our method can be used to compute the output signals of the lock-in detection. Another feature of Fig. 4 is the apparent doubling of the grating periodicity. This artefact comes from the loss of the information on the phase of the output signal. In Fig. 6, we report the simulation of the X output of the lock-in ($X =$

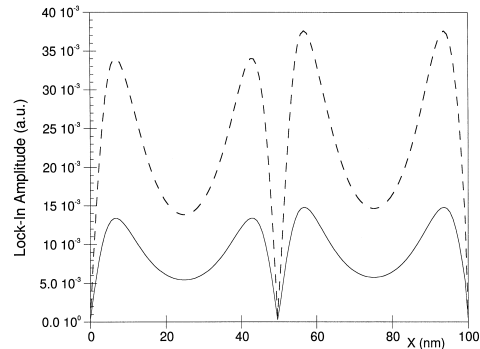


Fig. 5. Solid line: amplitude R of the output signal of the lock-in detection at the fundamental frequency F ($A = 2$ nm, $B = 12$ nm, $\theta_i = 0^\circ$). Dashed line: Modulus of the intensity difference between top and bottom positions of the oscillation ($\theta_i = 0^\circ$).

$R \cos \theta$, where θ is the phase of the signal). It clearly shows the change of phase from 0 to π at $x = 50$ nm (from left to right), at the fundamental frequency of the probe vibration. The phase change is related to the variations of the field intensity with respect to z : by considering Fig. 3, the X signal is in phase with the reference signal of the lock-in detection when the field intensity decays with respect to z , whereas it is in phase opposition when the intensity increases. This can be understood by inspecting Fig. 1, where a decaying evanescent field is used to represent the input signal $I(t)$ getting into the lock-in detection. One easily sees that $I(t)$ is in phase opposition with

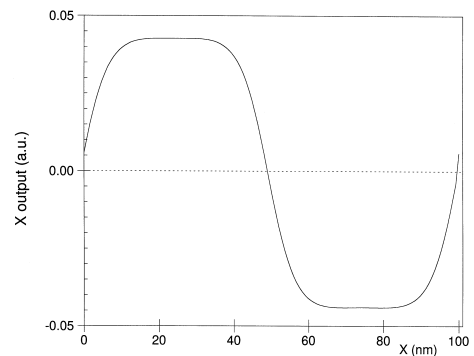


Fig. 6. X output of the lock-in detection at the fundamental frequency F ($A = 40$ nm, $B = 50$ nm, $\theta_i = 0^\circ$).

the tip vibration $z(t)$. On the contrary, if one supposes an increasing evanescent field with respect to z , the signal $I(t)$ is in phase with $z(t)$. Therefore, the phase of the lock-in output signal contains additional information not available if one only extracts the signal amplitude R . It should be noted, however, that a non-monotonous variation of the field intensity along z would result in a more complex behaviour

of the phase of the output signal. This would appear, for example, if the grating periodicity and the angle of incidence are chosen so that to allow the existence of one or several propagating diffracting orders. In Fig. 6, we also note that the X signal at pulsation ω is quite close to the actual profile of the grating. This puts forth that, though the amplitude of the tip vibration is important, the high spatial frequencies of

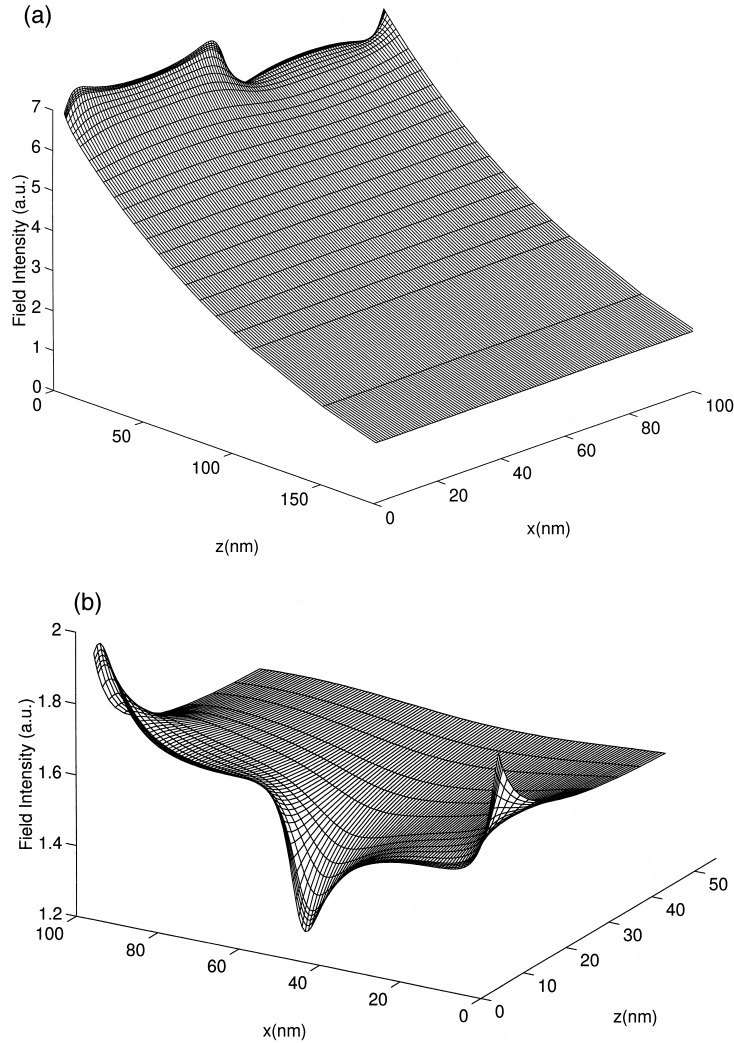


Fig. 7. Distribution of the near-field intensity in x and z directions, in the case of: (a) total internal reflection illumination ($\theta_i = 45^\circ$), (b) $\theta_i = 15^\circ$.

the grating are present in the lock-in signal. Besides, one notes that, when compared to the grating profile, the intensity distributions at constant z exhibit a contrast reversal (Fig. 3), whereas the X output signal displays a positive contrast. Again, it shows the importance of the phase of the signal issued from the lock-in detection. Furthermore, we will show in the next part that the signal contrast also depends on the illumination conditions.

The importance of the profile of the field intensity along z on the output signal is further illustrated by considering the role of the incident angle of the incoming light. The grating is now illuminated in a total internal reflection (TIR) at $\theta_i = 45^\circ$. The mapping of the transmitted field intensity is displayed in Fig. 7(a). The zero order field is now the Fresnel evanescent wave issued from the TIR on a flat quartz-air interface. The intensity of this field is seen to be dominant at distances $z > 50$ nm, the decay of the evanescent waves associated with the high spatial frequencies of the grating being lower than that of the zero order field. As in normal incidence illumination, the contrast and resolution of the profiles at constant z decrease with z . However, in contrast with Fig. 3, for each x position, the field intensity is a decreasing function of z . The signal amplitude R of the lock-in detection simulation for a tip vibrating in this intensity distribution is represented in Fig. 8(a). Note that the amplitude R does not display a doubling of the grating periodicity as observed in normal incidence. As expected from our previous remarks, the X signal (Fig. 8(b)) is simply equal to the opposite of R , as it is always in phase opposition with $z(t)$. Both signals are close to the actual profile of the grating, though a contrast reversal is now observed in the X signal. The role of the incidence angle is further illustrated by the curves displaying the R and X signals for $\theta_i = 15^\circ$. The corresponding mapping of the field intensity above the grating is represented in Fig. 7(b). The complexity of the spatial distribution of the field intensity affects the output signals of the lock-in detection. Neither R nor X reproduce the grating profile. Both signals differ significantly as several phase changes affect the X signal. Again the phase reversals are linked to the field intensity variations along z (see Fig. 7(b)). Therefore, these results clearly show that the contrast displayed by the output signal of the different lock-in

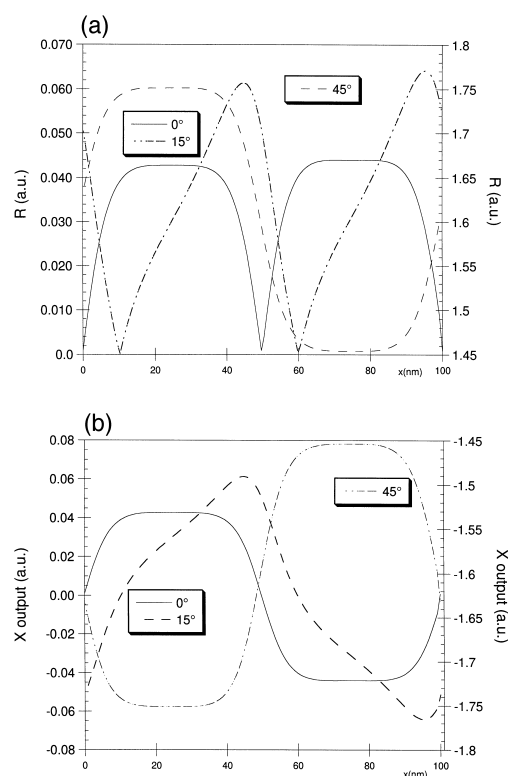


Fig. 8. Output signals of the lock-in detection, at the fundamental frequency F ($B = 50$ nm, $A = 40$ nm) and for different illumination conditions (left vertical axis $\theta_i = 0^\circ$, $\theta_i = 15^\circ$ and right vertical axis $\theta_i = 45^\circ$ (TIR)). (a) R output, (b) X output.

detection modes depends on the illumination conditions of the sample.

4. Conclusion

We have presented, in this paper, a simple method for computing the output signal of the lock-in detection in an apertureless SNOM microscope. Our method could be applied to any kind of electromagnetic field calculation above the sample surface, including theories taking into account the interaction between the probe and the surface. We showed that the vertical vibration of the tip has to be considered to interpret experimental near-field data obtained with apertureless configurations. Specifically, ap-

proximating the output signal by a simple intensity difference is only suitable if the vibration amplitude is quite low: for a given oscillation amplitude, the approximation is all the more incorrect that the field intensity is a non-linear function of the distance z . Furthermore, we showed that extra information are available in the different detection modes of the lock-in. Firstly, the harmonics of the output signals do enhance strong z intensity variations. Secondly, care must be taken if the amplitude of the output is only detected, as artefacts can be observed, such as an apparent doubling of the periodicity of the grating. Consequently, it is necessary to record simultaneously the phase image and the amplitude image, or alternatively the X and Y output of the lock-in detection. Perspectives on these works are the comparison of simulations with experimental data obtained on a test sample. To this aim, we are pursuing efforts to implement a more complete method including the presence of the tip: effects of its dielectric properties and its finite size, multiple scattering between the tip and the surface, cone detection of the tip radiated field.

Acknowledgements

The authors wish to thank particularly Dominique Barchiesi for helping us with the Rayleigh perturbative method, Sylvain Hudlet and Andrei Stachkevitch

as well as all the other members of our laboratory for fruitful discussions.

References

- [1] E.H. Synge, *Philos. Mag.* 6 (1928) 356.
- [2] E.A. Ash, G. Nicholls, *Nature* 237 (1972) 510.
- [3] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 651.
- [4] E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner, R.L. Kostelak, *Science* 251 (1991) 1468.
- [5] H.K. Wickramasinghe, C.C. Williams, US Patent 4,947,034, August 7 (1989).
- [6] R. Bachelot, P. Gleyzes, A.C. Boccar, *Opt. Lett.* 20 (1995) 1924.
- [7] Y. Imouye, S. Kawata, *Opt. Lett.* 19 (1994) 159.
- [8] P.M. Adam, P. Royer, R. Laddada, J.L. Bijeon, *Appl. Opt.* 37 (1998) 1814.
- [9] P.M. Adam, P. Royer, R. Laddada, J.L. Bijeon, *Ultramicroscopy* 71 (1998) 327.
- [10] O.J.F. Martin, C. Girard, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 705.
- [11] A. Madrazo, R. Carminati, M. Nieto-Vespinas, J.J. Greffet, *J. Opt. Soc. Am. A* 15 (1998) 109.
- [12] L. Novotny, E.J. Sanchez, X.S. Xie, *Ultramicroscopy* 71 (1998) 21.
- [13] Y. Kawata, C. Xu, W. Denk, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1294.
- [14] R. Laddada, S. Benrezzak, P.M. Adam, G. Viardot, J.L. Bijeon, P. Royer, *Eur. Phys. J. AP* 6 (1999) 171.
- [15] D. Barchiesi, *Opt. Commun.* 126 (1996) 7.
- [16] J.P. Goudonnet, E. Bourillot, P.M. Adam, F. De Fomel, L. Salomon, P. Vincent, M. Nevière, T.L. Ferrell, *J. Opt. Soc. Am. A* 12 (1995) 1749.
- [17] F. De Fomel, L. Salomon, P. Adam, E. Bourillot, J.P. Goudonnet, M. Nevière, *Ultramicroscopy* 42-44 (1992) 422.
- [18] J.J. Greffet, R. Carminati, *Prog. Surf. Sci.* 56 (1997) 133.

Definition of a simple resolution criterion in an Apertureless Scanning Near-Field Optical Microscope (A-SNOM): contribution of the tip vibration and lock-in detection

J.-L. Bijeon^a, P.-M. Adam, D. Barchiesi, and P. Royer

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes Cedex, France

Received: 24 July 2003 / Received in final form: 8 January 2004 / Accepted: 23 January 2004
Published online: 22 March 2004 – © EDP Sciences

Abstract. A realistic near-field calculation on metallic hole samples in illumination transmission conditions predicts certain light confinements around the holes. The purpose of this paper is to explain theoretically how an A-SNOM (Apertureless Scanning Near-field Optical Microscope) is able to detect the light confinement around the holes, and how it is possible, by defining a criterion of separation between two holes in near-field, to analyse the resolution as a function of the experimental parameters. The modulation of the probe height in A-SNOM is used for both distance control and separation of the near-field from the background scattered light. A realistic model of lock-in detection is used to calculate the images of test samples. Constant height mode images are presented at different amplitudes of probe modulation and average heights of the tip. We also discuss the detection at different demodulation harmonics.

PACS. 07.79.Fc Near-field scanning optical microscopes – 68.37.Uv Near-field scanning microscopy and spectroscopy

1 Introduction

Scanning near-field optical microscopy (SNOM) has been extensively described in numerous papers [1–3]. It is clear that SNOM overcomes the so-called Rayleigh limit. Among the SNOM families, apertureless SNOM reaches the best lateral resolution ever obtained [4] and many experimental configurations have been described elsewhere [5–7]. The principle of the apertureless near-field detection is to bring, by the means of an Atomic Force Microscope (AFM) system, a sharpened tip in the vicinity of the illuminated sample where it scatters the evanescent field, which is then far-field detected. The evanescent field scattered by the tip is much weaker than the total far-field scattered by the sample surface. To extract this weak signal from the intense background, the probe tip oscillates perpendicular to the surface at a frequency near its resonance. Since the tip touches the sample periodically, this atomic force microscope mode is often called the “tapping” mode or intermittent contact mode. Although the apertureless SNOM has demonstrated its high resolution capabilities, the complete comprehension of the mechanisms involved in the image formation still remains a challenge. The higher resolution potential of the aperture-

less probe, compared with a traditional aperture SNOM probe, is mainly due to three experimental features:

- the probe tip size which can reach an aspect ratio of about ten nanometers permitting a very good spatial resolution;
- the confinement and enhancement of the electromagnetic field in the vicinity of the tip apex;
- the vertical modulation of the probe, which permits good distance control and separation of the near-field signal from the background scattered light by a lock-in demodulation at the fundamental frequency or higher harmonics. It also enhances the ratio between the weak scattering intensity due to the small size of the tip extremity and the background intensity.

The first point is a purely geometrical mechanism well described in the atomic force literature [8] and present in the apertureless SNOM.

The second point has been described in A-SNOM theoretical works [9–12]. It has been shown that the tip does not act solely as a nanodetector but also as a nanosource [10]. The importance of the illumination and collection parameters [13] such as the angle of incidence, the polarization of the incident light and the angle of detection of the scattered light has been shown. The control of these parameters allows a better comprehension of the mechanisms of image formation.

^a e-mail: jean-louis.bijeon@utt.fr

Few attempts have been made to explain the third point; the first experimental discussion is due to Wurtz et al. [14] who analysed of the demodulation at higher harmonics. Recent experimental works by Hillenbrand [15], Knoll [16] and Labardi [17] used and analysed the demodulation at higher harmonics. Only a few theoretical works have been devoted to the subject: Adam et al. [18], Walford et al. [19]. More recently a paper by Maghelli et al. [20] described a scanning interference apertureless microscope with two simultaneous frequencies of modulation, the higher used to stabilize the tapping mode AFM distance and the lower to detect the optical signal at higher harmonics. This set-up is another approach to the apertureless near-field detection, responding to the amplitude of the near-field instead of the intensity as in the classical A-SNOM [15]. This set-up complies with the passive probe approximation by using a dielectric tip and it is rendered artifact free by using a higher harmonics demodulation [16].

In this paper we are concerned with a classical A-SNOM configuration, and our theoretical work complies with the passive probe approximation [21], which is a good approximation for a dielectric tip (i.e. atomic force microscope tip commonly used in experiments). Whatever the tip probe, the AFM mode used is mainly the tapping mode (i.e. intermittent contact mode). Our aim being not to study topography induced artifacts, we follow the only safe way to produce images with purely optical contrast and resolution as suggested in reference [21]: the constant average height AFM mode. We have shown elsewhere [18] that the output signal from the lock-in detection cannot be simply approximated as a mere difference between the intensities of the field between the top and bottom positions of the tip oscillation. In this paper we analyse the light confinement on some specific samples suitable for a future experiment. The fabrication of perfect metallic holes of nanometric size is a hard task [22]. In order to predict the near-field optic effects on such samples, we simulated an experiment with the most realistic conditions. We first present our simulated experimental conditions and the test samples, then we describe the near-field theory used and the modelling of the tip oscillation in the near-field, and explain how we perform the lock-in demodulation of the near-field signal. We then present the results obtained on our test samples, we discuss the results and the influence of the amplitude of tip modulation and higher harmonic demodulation on the calculated images. We conclude by defining a criterion permitting an analysis of the resolution on our test samples.

2 Simulated experimental conditions and test samples

In our simulated experiment the A-SNOM dielectric tip oscillates and scans the sample test surface in constant height mode. We assume that the tip extremity acts as a point detector; this is the so called passive probe approximation. The detector signal is then directly proportional

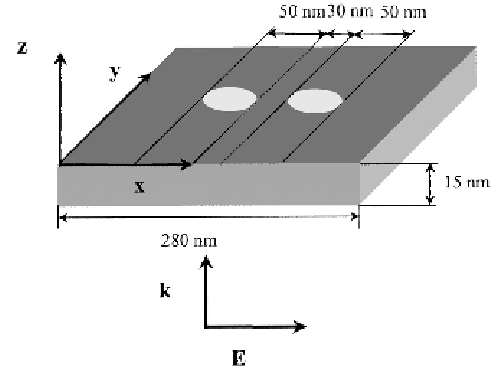


Fig. 1. Geometry of a test sample.

to the intensity of the scattered light $I(t)$ coming from the sample.

Our test samples are two holes 15 nm deep with circular (50 nm diameter) or square (50 nm side) shapes, the bulk material is chromium (optical index $n_{Cr} = 3.13 + i3.31$). The holes are centred on the bulk whose size is 280 nm by 280 nm and are separated by 30 nm. We illuminate the sample in transmission mode in normal incidence, the wavelength is $\lambda = 632.8$ nm; see Figure 1 for the exact geometry of the wave vector $\mathbf{k}$ and electric field $\mathbf{E}$ at the sample.

3 Near-field theory

The electromagnetic field is calculated by using a well known model based on the Rayleigh hypothesis. The background of the perturbation Rayleigh model has been introduced in [23] in 2D case and generalized to aperiodic 3D cases in [24]. The perturbation method, the so-called Rayleigh-Fano theory, has been applied to gratings in a paper of Agarwal [25] and has been applied to the SNOM apparatus by Sentenac and Greffet [26].

The Rayleigh perturbation method allows us to make completely analytical calculations, which were used to interpret first-order diffraction effects such as the photonic bandgap behaviour of dielectric 3D gratings [27] and more general spectroscopic effects [28]. An equivalent formulation can be found in [29] and where it was used to study near-field plasmon resonances. Even if the Rayleigh hypothesis is not rigorously satisfied in many cases [30], it has been proved that the results furnished by this model were close to those obtained with more rigorous models [31] and are able to describe near-field optical effects involving objects with height typically smaller than $\lambda/10$. This model is equivalent to the Born approximation [32]. Let us summarize the main steps and limits of the formulation.

The perturbation can be limited to the first order, so that the electromagnetic field is the sum of zeroth order and first order of perturbation:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}^1 + \dots \quad (1)$$

The zero-th order of perturbation is associated with the diffraction by the plane interface corresponding to the mean plane rough layer. The first order is linearly related to the sample profile. The electric field can be expanded into plane waves with up and down modes:

$$\begin{aligned} E(x, y, z) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E^I(u, v) \exp i(ux + vy + wz) du dv \\ & + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E^I(u, v) \exp i(ux + vy - wz) du dv \end{aligned} \quad (2)$$

where (u, v, w) are the components of the wave vector, $\mathbf{k}$, which satisfy the scattering relation:

$$u^2 + v^2 + w^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon. \quad (3)$$

Here z is the spatial coordinate perpendicular to the multilayer mean plane and ϵ is the permittivity of the medium. The Rayleigh hypothesis consists in applying the boundary conditions on the sample surface, by assuming that the plane wave spectrum of the electromagnetic field in homogeneous medium remains valid in the region of roughness. Therefore no additional mode is involved in the calculations and the problem remains simple and the results are valid if the height of the roughness (15 nm) is small compared to the wavelength (633 nm) and to the lateral size of the sample (280 nm).

$$\exp \pm i(wz) = (1 \pm iwz) = 1 \pm iz \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \epsilon - u^2 - v^2}. \quad (4)$$

Consequently, if u and v increase and ϵ is real, the value of w is pure imaginary and the first order perturbation term becomes not negligible. In the case of a hole in a metallic screen, the high value of u and v are associated with rapidly decreasing value of the electric field spectrum $E(u, v)$. This decrease is governed by the high imaginary part of w . A discussion of this fact can be found in [24] and our results, mainly the formation of side lobes around the metallic holes, are consistent with results obtained with multiple-multipole method models [33].

4 Modelling of the lock-in detection

If we assume that the vertical path $z(t)$ followed by the probe tip is perfectly sinusoidal, we have:

$$z(t) = B + A \cos(\omega t) \quad (5)$$

where B is the average height of the tip above the sample, A is the vibration amplitude and ω is the frequency. According to the passive probe approximation, the input signal $I(z, t)$ of the lock-in, in fact the scattered field from the tip, is proportional to the near-field existing above the sample surface at altitude z in the absence of the probe. The near-field theory provides us with the square of the

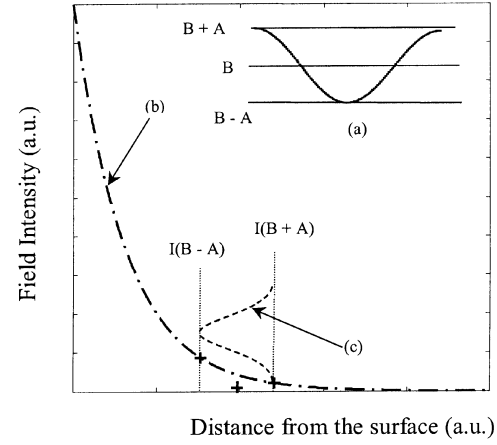


Fig. 2. (a) Discretized vertical oscillation of the tip. (b) Corresponding near-field from top ($B+A$) to bottom ($B-A$) positions of the tip. (c) Near-field intensity variations during a tip oscillation.

electric field above the sample surface and this value is known for each position of the tip during its vertical path. The path followed by the tip and the corresponding near-field intensity detected are summarized in Figure 2.

The basic principle of a lock-in detection is to create two signals from $I(z, t)$ following the formula:

$$I_1(t) = I(t) \cos(\omega t) \quad (6)$$

and

$$I_2(t) = I(t) \sin(\omega t). \quad (7)$$

We then obtain the lock-in signal output $I(\omega)$ by a discrete Fourier transform of $I_1(t)$ and $I_2(t)$:

$$I(\omega) = I_1(\omega) + iI_2(\omega). \quad (8)$$

If needed, the characteristics of other harmonics ($2\omega, 3\omega \dots$) can be obtained from other Fourier transform coefficients. The lock-in amplitude is then given by:

$$\sqrt{I_1(\omega)^2 + I_2(\omega)^2}. \quad (9)$$

We note that this method of calculation could be applied whatever the model used to compute the signal $I(t)$. Since, this input signal is proportional to the signal reaching the photodetector, it can be the result of any electromagnetic model, even for example a model taking into account the effect of the probe interaction with the sample.

5 Results on test samples

In order to compare the results obtained in different experimental conditions (amplitude of modulation, detection at different frequency), we first present images of the calculated near-field (without the tip) just above the sample surface for the two test samples. Figure 3a is the image

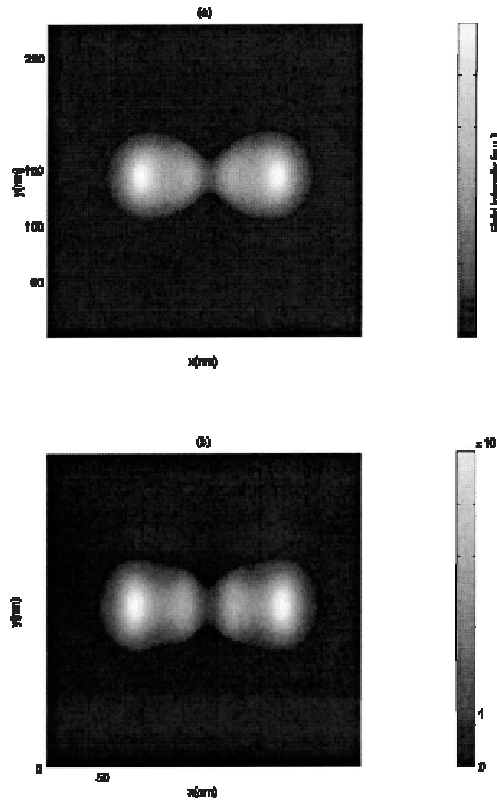


Fig. 3. Mapping of the near-field intensity distribution just above the sample (a) circular holes, (b) square holes.

of the transmitted near-field intensity in normal incidence for circular holes. Figure 3b is the same for the square holes. The light confinement at the edges of the holes perpendicular to the orientation of the electric incident field is clear, the square holes showing a stronger field than circular holes owing to the exact orthogonality of its edges with the incident electric field. As a result of the symmetry of the test samples and the conditions of illumination, the centre of the images is also centre of the symmetry. The separation (30 nm) between the inner edges of the holes is of the order of the size of the hole diameter. Thus a coupling appears between the electric near-field components above the two holes resulting in a relative extinction of the vertical component of the near-field along the inner edge of the holes. A discussion of similar effects can be found for surface structures in reference [31]. This effect could be explained by considering the test sample as a three-objects structure: two holes separated by a metallic bridge. A first assumption is to consider that the metallic bridge plays the role of an absorbing medium resulting in an attenuation of the light confinement along the inner edge of the holes. The second assumption results from observation of the spatial frequencies of the structure. If we consider the entire structure, its size D corresponds to a spatial frequency of $2\pi/D$. The metallic bridge is d long

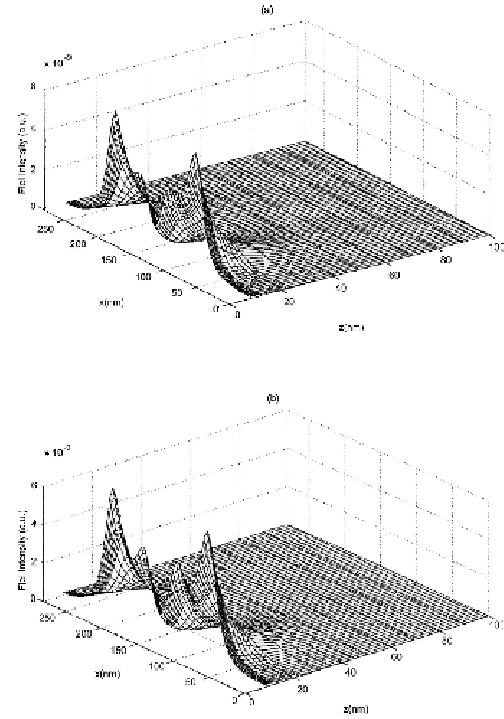


Fig. 4. Distribution of the near-field intensity in x and z directions for centre line cross-section of Figure 3 along x , (a) circular holes, (b) square holes.

and corresponds to a spatial frequency of $2\pi/d$. It is obvious that $2\pi/D < 2\pi/d$ and the Fourier expansion of the near-field consequently contributes more to the near-field intensity at the outer edge of the structure than at the inner edge.

Figures 4a, 4b display the transmitted near-field intensity of the centre cross section along the x -axis of Figure 3. The distribution of the near-field intensity along x , for each distance z again exhibits the sharp structures at the edges of the holes and the asymmetry between the inner and outer edges of the holes. All the structures disappear when the distance to the surface is greater than 40 nm. This is expected: the sizes of the holes being lower than $\lambda/2$, the near-field above the surface is mainly composed of evanescent components. The non-linear dependence of the near-field distribution on z (distance from the sample surface) is clearly seen, for both test samples.

In the constant height-mode acquisition process of the A-SNOM, two experimental parameters are controlled by the operator: the amplitude of vibration of the tip and the frequency of the lock-in demodulation. In the following section we discuss the effect of these parameters on the ability of A-SNOM to detect the near-field.

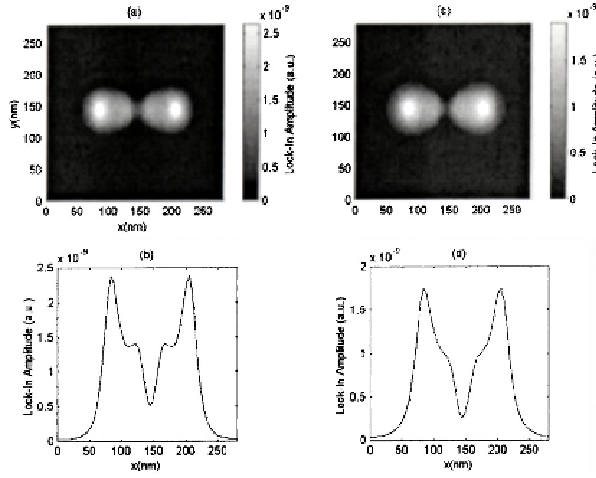


Fig. 5. Images of the lock-in amplitude detection of circular holes at ω in tapping mode ($A = B$) at different amplitudes of modulation (a) $A = 10$ nm (b) $A = 46$ nm, (c), (d) are the respective centre line cross-sections along x .

5.1 Effect of the amplitude of tip modulation

In the constant-height mode of operation, the average height B remains constant during an entire surface scanning. In the tapping mode (i.e. intermittent contact mode) the amplitude $A = B$. In this mode, the tip touches the sample surface periodically (note here that the sample surface is defined by the plane of the hole, see Fig. 1). Figure 5a presents the image obtained on a circular hole test sample, using the lock-in model described above in Section 4 with $A = 10$ nm, $B = 10$ nm; the demodulation frequency is the fundamental ω . Figure 5b is the corresponding centre line cross-section along the x -axis giving the lock-in amplitude detected. Figures 5c and 5d are the corresponding figures but with the following conditions: $A = 46$ nm, $B = 46$ nm at the fundamental frequency of demodulation ω . We see that, for both series of figures, that the A-SNOM is able to extract the near-field distribution shown in Figures 3 and 4. In particular the light confinements (which we shall call edge effects) observed in Figures 3 and 4 are clearly shown. We also see that an increase of the amplitude entails a decrease of the resolution, the inner edge effect being lower. The vertical path of the tip varies from 0 to 92 nm, and we have seen in Figure 4 that above 40 nm from the sample surface the near-field intensity is negligible. During the path 40–92 nm the contribution of the near-field to the signal detected by the lock-in tends to zero. This phenomenon explains the loss of resolution. Nevertheless, owing to the strong near-field variation near the hole edges perpendicular to the incident electric field, the signal obtained from the vertical path 0–40 nm is important enough to exhibit the outer hole edge effect. Note that the inner edge effect is still present as we can see two small shoulders in Figure 5d.

For the square holes, the images are displayed in Figure 6. The results are quite similar except that the edges

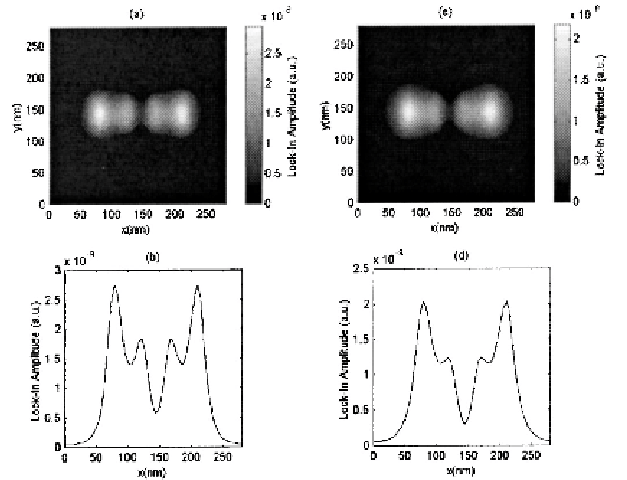


Fig. 6. Images of the lock-in amplitude detection of square holes at ω in tapping mode ($A = B$) at different amplitudes of modulation (a) $A = 10$ nm, (c) $A = 46$ nm, (b), (d) are the respective centre line cross-sections along x .

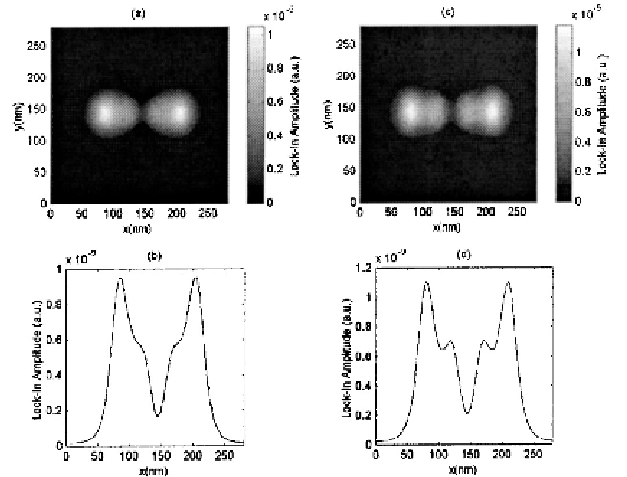


Fig. 7. Images of the lock-in amplitude detection at ω in non-tapping mode $A = 5$ nm, $B = 10$ nm for (a) circular hole, (c) square hole. (b), (d) are the respective centre line cross-sections along x .

effects are enhanced, for the incident electric field is exactly perpendicular to the y axis of the hole. Consequently the lock-in signal detected is stronger than the signal obtained from the circular holes, and even at a large oscillation amplitude ($A = 46$ nm) the inner effect is present.

To complete the study of different AFM modes, we present the results obtained in a non-contact mode ($B = 10$ nm) with a smaller amplitude of modulation ($A = 5$ nm) for both test samples (Fig. 7). The results look the same as those results obtained with high amplitude of modulation in tapping mode. Small shoulders appear at the inner edges of the circular hole (Fig. 7b). The edge effect is still present at the inner edge of square holes

(Fig. 7d). However, for both hole shapes, the lock-in amplitude is half that obtained in tapping mode. Although not shown here, the results obtained with $A = 10$ nm and $B = 30$ nm in a non-contact mode with an average height far from the zone of maximum near-field intensity are consistent with the expected behaviour: a loss of resolution (i.e. light confinement disappears around the holes).

All these observations on parameters A and B lead to the following important remarks: in tapping mode, the A-SNOM is always able to detect the near-field distribution. When the tip modulation A is large, the tip upper path of the tip goes far from the near-field zone, but the probe is able to detect the near-field distribution during its lower path (below 40 nm). Even if the oscillating amplitude is greatly increased (from $A = 10$ nm to $A = 46$ nm) only a small decrease in resolution and signal level is observed. This demonstrates the capacity of the vertical modulation to extract fields with a strong z -gradient. The preceding results are obtained at the fundamental demodulation frequency ω ; let us now study the effects of higher demodulation frequencies of the input signal $I(t)$.

5.2 Effect of the demodulation frequency, resolution criterion

The strong non-linear dependence on distance (z) of the near-field intensity implies that higher harmonics appear in the modulated signal [18,19]. It is thus interesting to observe the results obtained with the higher lock-in demodulation frequencies on the calculated images. Figure 8 shows the results obtained on circular holes in tapping mode ($A = 10$ nm, $B = 10$ nm) at different frequencies of demodulation, fundamental ω and harmonics 2ω , 3ω and 4ω . Figures 8a1-d1 are the images of the holes. Figures 8a2-d2 are the respective cross-sections along x -axis of the centre line. Figure 9 shows the results in the same conditions for the square holes. The effect of increasing the demodulation frequency is to enhance the high spatial frequencies of the samples as it was observed experimentally [14–16], but with a loss of dynamic range. The output signal of the lock-in is 100 times lower for 4ω demodulation frequency than for ω . To keep the demodulated signal at a realistic level, we did not choose to demodulate at higher frequency than 4ω .

A very interesting property appears on the cross section line graphs. The relative weight of the amplitude peaks coming from the outer edges of the holes decreases relative to that of the inner edges as the demodulation frequency increases. Consequently, the contour of the holes is better defined. If we think now in terms of microscopy, the resolution is enhanced. Let us define a criterion C describing this property. For each frequency of demodulation, we note the amplitude value $L1$ of the peak for the outer edge of the hole, $L2$ the amplitude value of the peak for the inner edge of the hole. We define C by:

$$C = \frac{L1 - L2}{L1 + L2}. \quad (10)$$

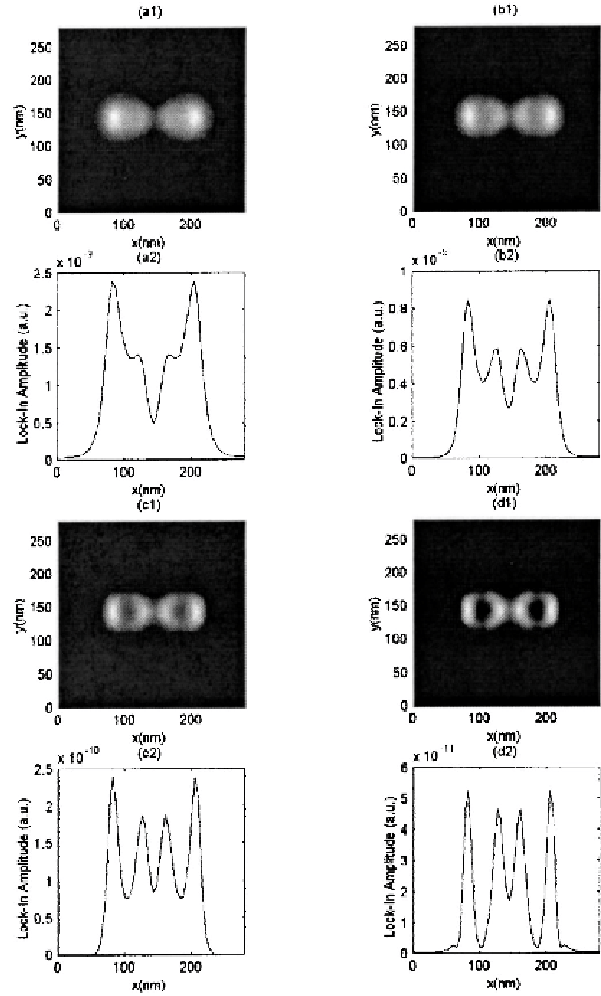
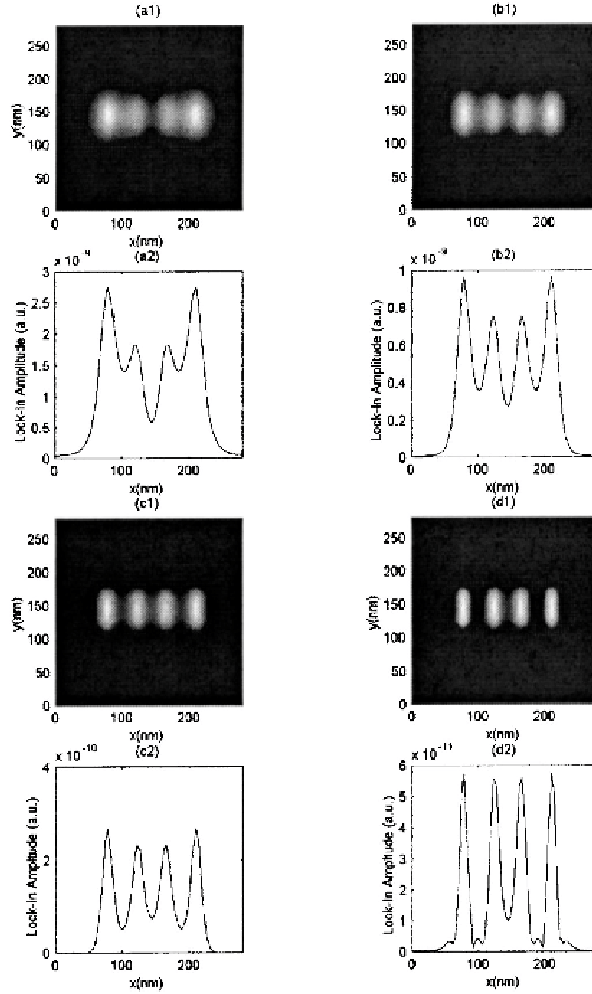


Fig. 8. Images of the lock-in amplitude detection of circular holes in tapping mode for $A = 10$ nm at different frequencies of demodulation (a1) ω , (b1) 2ω , (c1) 3ω , (d1) 4ω . (a2), (b2), (c2), (d2) are the respective cross-sections centre line along x .

Table 1 brings together a summary of the values of C for the two test samples. The criterion C , for a given distance d between the holes, characterizes the resolution. When C tends to zero the A-SNOM enhances the high spatial frequencies of the sample, and it mainly acts as a microscope (i.e. increase of ω). On the contrary, when C tends to one, the A-SNOM displays mainly the near-field distribution of the sample. The values of C calculated from the square-holes lock-in amplitudes are always lower than those calculated from the circular holes, and hence C also characterizes the influence of the position of the hole edges relative to the geometry of the incident electric field.

Table 1. Values of C for different demodulation frequencies and for the two samples test.

Frequency of demodulation	ω	2ω	3ω	4ω
C (circular holes)	0.2587	0.1852	0.1195	0.0588
C (square holes)	0.2037	0.1296	0.0682	0.0151

**Fig. 9.** Images of the lock-in amplitude detection of square holes in tapping mode for $A = 10$ nm at different frequencies of demodulation (a1) ω , (b1) 2ω , (c1) 3ω , (d1) 4ω . (a2), (b2), (c2), (d2) are the respective cross-sections centre line along x .

6 Conclusion

We have shown that the A-SNOM is able to detect the near-field confinement around specific test structures constituted by metallic holes of different shapes in normal incidence illumination. The experimental parameters playing a role in the detection of the near-field distribution or in the detection of the shape structure of the holes are: the vertical modulation amplitude of the probe tip and the frequency of demodulation chosen for the lock-in

detection of the scattered signal. We have done all our calculations respecting the passive probe approximation, which is a good approximation for a dielectric tip. That means that we do not take into account the effects due to the nature of the tip and its electromagnetic influence on the near-field above the sample. A more sophisticated model like that used in reference [19] could be applied, but its application to a realistic near-field is still difficult. The results we obtained are very similar to the experimental results obtained in reference [22]. There the authors used the same experimental conditions (A-SNOM in transmission mode, same polarisation) except for a tungsten tip and the results were obtained with a single hole. We have defined a simple criterion C which allows us to analyse the resolution around the holes. The criterion C characterizes the enhancement of the demodulated near-field signal. It follows two rules depending mainly of the frequencies of demodulation: when C tends to one, which means that the near-field detection is enhanced, the tip acts as a near-field probe resulting in a mapping of the field distribution above the sample, when C tends to zero, meaning the detection of the high spatial frequencies of the sample is enhanced, it favours the topographic details (i.e. for the hole, the edges perpendicular to the incident electric field). The criterion C could be applied to entire images obtained with an A-SNOM. We plan to compare our simulation data with experimental data, the major difficulties being the making of perfect metallic holes with regular spacing. We are trying a different technique from that of reference [22] to control precisely the position of the holes and the spacing between the holes. We also are pursuing efforts to establish a complete model, taking into account the influence of the tip (metallic tip) on the near-field distribution. This calculation for a realistic near-field is currently under development.

References

1. E.H. Synge, Philos. Mag. **6**, 356 (1928)
2. E.A. Ash, G. Nicholls, Nature **237**, 510 (1972)
3. D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984)
4. F. Zenhausern, Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, Science **269**, 1083 (1995)
5. R. Bachelot, P. Gleyzes, A.C. Boccara, Opt. Lett. **20**, 1924 (1995)
6. H.F. Hamman, A. Gallagher, D.J. Nesbitt, Appl. Phys. Lett. **73**, 1469 (1998)
7. P.M. Adam, P. Royer, R. Laddada, J.-L. Bijeon, Appl. Opt. **37**, 1814 (1998)
8. R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E. Graub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, B.

- Parkinson, *Procedures in Scanning Probe Microscopies* (John Wiley and Sons, 1998)
9. O.J.F. Martin, C. Girard, Appl. Phys. Lett. **70**, 705 (1997)
10. A. Madrazo, R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas, J.-J. Greffet, J. Opt. Soc. Am. A **15**, 109 (1998)
11. L. Novotny, E.J. Sanchez, X.S. Xie, Ultramicroscopy **71**, 21 (1998)
12. Y. Kawata, C. Xu, W. Denk, J. Appl. Phys. **85**, 1294 (1999)
13. Y.C. Martin, H.F. Hamann, H.K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. **89**, 5774 (2001)
14. G. Wurtz, R. Bachelot, P. Royer, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **5**, 269 (1999)
15. R. Hillenbrand, F. Keilmann, Phys. Rev. Lett. **85**, 3029 (2000)
16. B. Knoll, F. Keilmann, Opt. Commun. **182**, 321 (2000)
17. M. Labardi, S. Patanè, M. Allegrini, Appl. Phys. Lett. **77**, 621 (2000)
18. P.M. Adam, J.-L. Bijeon, G. Viardot, P. Royer, Opt. Commun. **174**, 91 (2000)
19. J.N. Walford, J.A. Porto, R. Carminati, J.-J. Greffet, P.M. Adam, S. Hudlet, J.-L. Bijeon, A. Stashkevich, P. Royer, J. Appl. Phys. **89**, 5159 (2001)
20. N. Maghelli, M. Labardi, S. Patanè, F. Irrera, M. Allegrini, J. Microsc. **202**, 84 (2001)
21. J.-J. Greffet, R. Carminati, Prog. Surf. Sci. **56**, 133 (1997)
22. C. Bainier, C. Vannier, D. Courjon, J.-C. Rivoal, S. Ducourtieux, Y. De Wilde, L. Aigouy, F. Formanek, L. Belliard, P. Siry, B. Perrin, Appl. Opt. **42**, 691 (2003)
23. D. Van Labeke, D. Barchiesi, J. Opt. Soc. Am. A **10**, 2193 (1993)
24. D. Barchiesi, Opt. Commun. **126**, 7 (1996)
25. G.S. Agarwal, Phys. Rev. B **15**, 2371 (1977)
26. A. Sentenac, J.-J. Greffet, Ultramicroscopy **57**, 246 (1995)
27. S. Davy, D. Barchiesi, M. Spajer, D. Courjon, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **5**, 277 (1999)
28. A. Vial, D. Barchiesi, G. Parent, J. Microsc. **194**, 265 (1999)
29. F.I. Baida, D. Van Labeke, J.M. Vigoureux, Phys. Rev. B **60**, 7812 (1999)
30. D. Maystre, *Rigorous vector theories of diffraction gratings*, edited by E. Wolf (Elsevier, Amsterdam, 1984), Prog. Opt., Vol. XXI, Chap. I, pp. 1-67
31. D. Barchiesi, C. Girard, O.J.F. Martin, D. Van Labeke, D. Courjon, Phys. Rev. E **54**, 4285 (1996)
32. V.I. Tataraki, J. Opt. Soc. Am. A **14**, 618 (1995)
33. L. Novotny, D.W. Pohl, P. Regli, J. Opt. Soc. Am. A **11**, 1768 (1994)

Near-field reflection backscattering apertureless optical microscopy: Application to spectroscopy experiments on opaque samples, comparison between lock-in and digital photon counting detection techniques

S. Diziain, J.-L. Bijeon^{*}, P.-M. Adam, M. Lamy de la Chapelle, B. Thomas,
R. Déturche, P. Royer

*Institut Charles Delaunay, CNRS FRE 2848, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, Université de technologie de Troyes,
12 rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes cedex, France*

Received 10 October 2005; received in revised form 24 March 2006; accepted 12 April 2006

Abstract

An apertureless scanning near-field optical microscope (ASNOM) in reflection backscattering configuration is designed to conduct spectroscopic experiments on opaque samples constituted of latex beads. The ASNOM proposed takes advantage of the depth-discrimination properties of confocal microscopes to efficiently extract the near-field optical signal. Given their importance in a spectroscopic experiment, we systematically compare the lock-in and synchronous photon counting detection methods. Some results of Rayleigh's scattering in the near field of the test samples are used to illustrate the possibilities of this technique for reflection backscattering spectroscopy.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 07.79.Fc; 33.20.Fb; 68.37.Uv; 33.50–j

Keywords: Near-field scanning optical microscopy; Rayleigh scattering; Fluorescence spectroscopy

1. Introduction

During the last past decade, scanning near-field optical microscopy (SNOM) has been extensively developed. This kind of microscopy is able to reach subwavelength resolution beyond Rayleigh's criterion [1–3]. We will focus on a particular experimental setup known as apertureless scanning near-field optical microscopy (ASNOM) [4–8]. All the microscopes belonging to this class are based on the same scheme, where a sharp metallic or semiconductive tip is brought in the vicinity or into contact with the illuminated sample. The electromagnetic field is then strongly enhanced at the tip apex due to a subwavelength spatial confinement of the optical near field [9]. This

electromagnetic enhancement is associated either to a plasmon resonance (for the metallic tip) and/or to the lightning rod effect, appearing at the tip extremity. The distance between the tip apex and the sample surface is controlled by shear force interaction and leads to a gapwidth between 2 and 20 nm depending on the environmental conditions [10]. In the case of contact, this distance is controlled by detecting the atomic repulsive forces between the sample and the tip apex by atomic force microscopy (AFM) [11].

When a huge far-field background is present, the tip enhancement effect may not be efficient enough to extract the near field. In that case, the tip vibration is used to discriminate the far field from the near field. Thus ASNOM is essentially an AFM working in intermittent contact mode, where the evanescent field created on the sample by a focused laser beam is scattered by a vibrating sharp tip

^{*}Corresponding author. Tel.: +33 3 25 71 56 62; fax: +33 3 25 71 84 56.
E-mail address: bijeon@utt.fr (J.-L. Bijeon).

[12,8]. The scattering information collected by a microscope objective is converted by a photodetector into an electronic signal, which is then analyzed by either a lock-in detection or a photon counting unit and recorded as a function of the tip position. The topography is always simultaneously acquired.

Multiple works on high spatial resolution spectroscopy have been already conducted. They mainly concern the fluorescence detection of single molecule with a classical confocal setup [13] coupled or not with a SNOM [14,15]. The molecule of interest is deposited on a transparent cover slit. Therefore, a transmission configuration allows to optimize the light collection with a high numerical aperture objective. In ASNOM, most of the spectroscopy works mentioned in the literature also use a transmission configuration [12,16,10,17] for the same reasons. The natural evolution of the ASNOM is towards the development of specific spectroscopic apparatus. Due to the strong electromagnetic coupling between the field scattered by the sample and the one scattered by the probe a wide noise background is generated. The main problem to overcome in near-field optical spectroscopy, particularly in a back-scattering configuration, is to increase the sensitivity of the system. That is to reach the maximum signal to noise ratio. Only few papers presented a backscattering configuration [18–20].

Several authors [21,22] have proposed an efficient heterodyne detection scheme, which is unfortunately not easily applicable for spectroscopy experiments. The challenge in near-field spectroscopy in comparison with the classical confocal spectroscopy is not only to be able to detect signal from a dense material, but also to discern particles closer than half of the excitation wavelength.

As our aim is to perform high spatial resolution spectroscopy, we will particularly focus our attention to a new reflection backscattering configuration design. Also, we compare two different methods used to analyze the near-field optical signal. Furthermore we give advantages and limitations of both methods to succeed a near-field optical spectroscopy experiment on specific samples.

In Section 2, we will present in details our near-field spectroscopy experimental setup. Then in Sections 3 and 4 we describe the lock-in, the dual-gated photon counting configurations and we then compare in Section 5 the two techniques on specific samples. The Section 6 part is devoted to an analyze of the origin of the fringes observed in images. Finally, we will conclude in Section 7.

2. Experimental setup

The spectroscopic ASNOM setup shown in Fig. 1 is based on an existing platform built on a standard commercial AFM model CP-research, originally from Park Scientific Instruments and described elsewhere [23,24]. To permit an optical detection in a backscattering configuration and an appropriate coupling between the microscope and the spectrometer, a new design of the optical

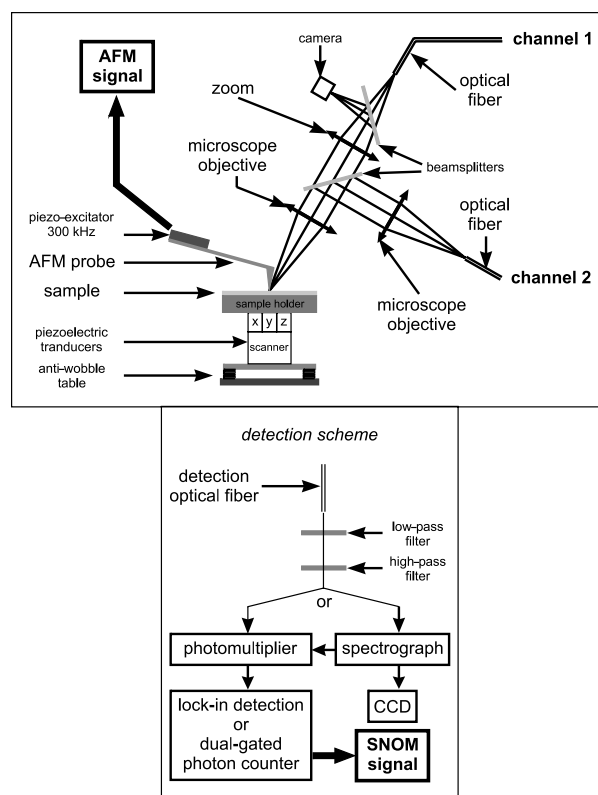


Fig. 1. Experimental setup: reflection backscattering configuration, confocal detection.

component has been proposed. We describe here in details the detection module of this new apparatus. To improve the signal-to-noise ratio a confocal type detection has been developed. Two different interchangeable channels are available, one for the illumination and the other for the detection. When the channel 1 is used for the illumination (Fig. 1), the channel 2 is then used for detection. The optical signal passes through a microscope objective and a zoom 6000 from NAVITAR to be collected with an optical fiber, which is the link between the microscope and a spectrophotometer or a photomultiplier. To select an illuminated zone of a desirable size, the diameter of the fiber core is fitted to the microscope objective and the zoom magnifications and optically conjugated with the sample surface under the AFM tip. The smaller the spot is, the better the detection of near field is. Nevertheless, this condition makes the optical alignment difficult. For this reason, the optical fiber is fixed on a 3D translation stage, which permits an easier optical alignment. The fiber core plays the role of a confocal hole (i.e. spatial filter), that diminishes the strong parasitic optical signal coming from the background scattering. The positioning of the collection optical fiber is achieved while using the principle of the return path of the light. A Helium-Neon laser beam is injected in this fiber and the spot, focused by the system (zoom + objective),

is superimposed to the illumination spot. Also, to facilitate the optical alignment, a beamsplitter cube positioned at the extremity of the zoom sends back a part of the collected beam toward a visualization camera. For example, an optical fiber with a core of 100 μm used with zoom magnification of 4 and an objective X 20 selects a theoretical zone of 2.5 μm in diameter on the sample surface. With such a spatial filtering one can hope to detect more efficiently a very weak fluorescent signal surrounded by a strong electromagnetic field. Using the channel 2 for detection (Fig. 1), the channel 1 is then used for illumination, the optical signal passes through two microscope objectives and is then collected by an optical fiber which is the link between the microscope and the spectrometer or the photomultiplier. This second configuration is better to optimise the signal detection, because it uses only one beamsplitter.

Another improvement in our setup consists in placing, before the collection optical fiber, a low-pass interferometric filter (640 AGSP Opto-Photonics) that rejects the unwanted signal of the AFM laser diode (670 nm).

This spectroscopic ASNOm setup was validated on samples constituted of latex beads from molecular probes doped of a stain, bodipy-fl, whose respective maxima of absorption and emission are situated about 505 and 515 nm. These beads with a diameter of 100 nm, have been deposited on a glass substrate. They are illuminated with the argon laser lines at 488 nm or 496 nm linearly polarized with a strong component of the electric field parallel to the axis of the AFM tip. This beam is focused by means of a microscope objective (N.A. = 0.23, magnification $\times 10$) and is characterized by a theoretical diameter of 2.6 μm on the sample surface. As the optical axis is tilted compared to the normal of the sample surface, the size of the spot is in practice higher than the theoretical size. An estimate of the diameter of the illuminated zone under the AFM tip of 5 μm seems reasonable.

3. Lock-in detection

The optical near field confined on the surface of the sample contains high spatial frequencies that are scattered by the probe end. Moreover, the body of the AFM probe scatters the far field emitted by the sample. The confocal detection described in the previous section permits an important decrement of the unwanted signals and allows the lock-in to extract more efficiently the near-field signal. The role of the lock-in detection is then to extract the very weak optical signal modulated at the frequency of vibration of the probe, or at higher harmonics detected by the photomultiplier from the electromagnetic field scattered by the probe-sample system. For this purpose, the input signal $I(t)$ to lock-in amplifier (Model 5302—EG&G Instruments Corporation) is multiplied by a reference voltage, which is generated by the lock-in amplifier itself from the output of the AFM PSPD (Photon Sensitive Position Detector). Then, the reference voltage

reflects the real vibration of the probe oscillating in the inter-atomic forces regime. The frequency of the reference voltage can be equal to the fundamental frequency of the tip vibration or to its higher harmonics nf with $n > 1$. After integration, the multiplied signal $S_n(f)$ is converted to a direct voltage. The recording of the acquisition data is then performed by measuring this direct voltage at a selected harmonic n . The demodulated output signal of the lock-in detection can be written as

$$S_n(f) = \frac{1}{T} \left| \int_0^T \exp(-j2\pi nft) I(t) dt \right|, \quad (1)$$

where T is the period of the tip vibration and f its frequency. In this simple model the tip is assumed to be passive. For ASNOm experiments performed on latex spheres doped with dye molecules, two different optical fields can be taken into account: a near-field intensity $I_{\text{NF}}(z(t))$ and a far-field intensity $I_{\text{FF}}(z(t))$, the two of them given respectively by Eqs. (2) and (3).

$$I_{\text{NF}}(z(t)) = I_{\text{NF}_0} \exp\left(-\frac{2(z(t) - z_0)}{d_p}\right), \quad (2)$$

$$I_{\text{FF}}(z(t)) = \frac{I_{\text{FF}_0}}{(z(t) - z_0)^2 + d^2}. \quad (3)$$

These field intensities fit, respectively, the near field and far field of a dye doped latex sphere spread onto a glass cover slip, each sphere is considered as a point source. In Eqs. (2) and (3), $z(t)$ is the probe-sample distance with the origin taken at the glass substrate, z_0 is the vertical position of latex spheres center, d_p is the depth penetration of the near field, I_{NF_0} and I_{FF_0} are normalization constants. d is the distance between the nanosphere where the calculation of the near field is performed and a second nanosphere located in the same plane perpendicular to the tip axis where the far field is calculated.

It clearly appears in Fig. 2 that the optical near field is extracted from the far field for small tip vibration amplitudes. Moreover, an optimal oscillation amplitude corresponds to the maximum of Eq. (1), that can also be expressed as [25]

$$S_n(f)^{\text{NF}} = \frac{I_{\text{NF}_0} \exp((2z_0 - 2A)/d_p)}{2\pi f} I_n\left(\frac{2A}{d_p}\right), \quad (4)$$

where I_n is the first kind modified Bessel function and A is the vibration amplitude of the probe. For a demodulation at the fundamental frequency of the tip ($n = 1$) and with the sample constituted of latex beads considered here, the optimal oscillation amplitude, which is equal to $0.77d_p$ [25], is about 18 nm. To maximize optical near-field detection, all ASNOm experiments have been performed with such a vibration amplitude.

In Fig. 3 we present the frequencies spectra for the near and far fields considering the lock-in amplifier and the tip vibration as described in Eq. (4) and taking into account only one scattering center (a 100 nm diameter bead).

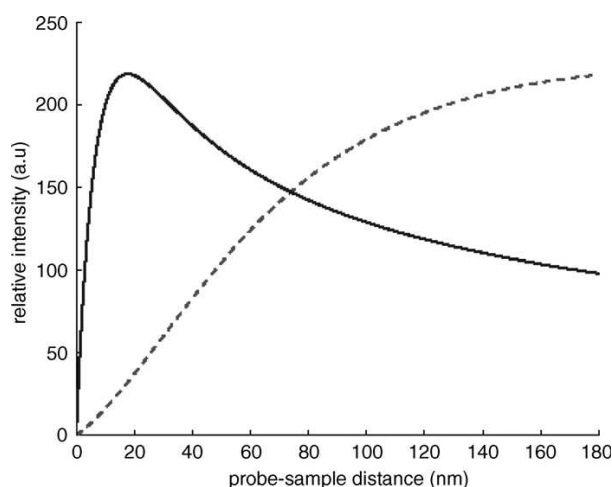


Fig. 2. Demodulated near-field and far field intensities at the fundamental frequency of the probe vibration. Continuous line: demodulated near-field intensity. Dashed line: demodulated far-field intensity.

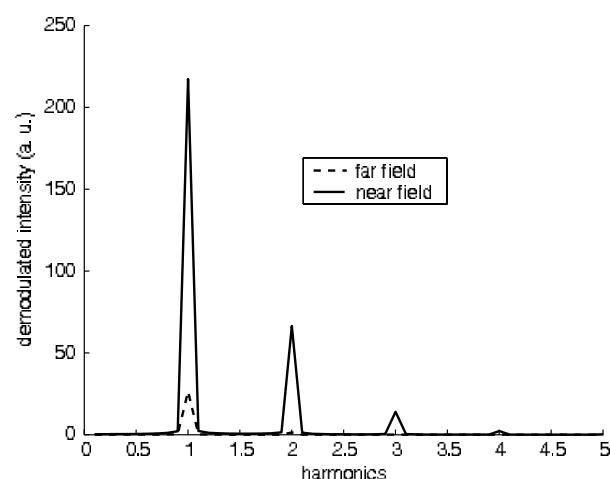


Fig. 3. Relative weights of far-field and near-field demodulated intensities for different harmonics derived from the simple model.

The near field $I_{NF}(z(t))$ corresponds to a field with a fast decay calculated just above a single dielectric nanosphere, whereas the far field $I_{FF}(z(t))$ corresponding to a low decay, is calculated from a nanosphere located in the same plane perpendicular to the tip axis at a distance d from the first nanosphere see (Fig. 9). It appears that for one given frequency, the demodulated signal is more intense as the field decay is higher. Moreover, the relative weight of the near field versus the far field is increased with respect to the demodulated frequency. Demodulation at higher harmonics improves the extraction of the near field compared to the optical far field [26–28].

We present here an example of the results we obtained on our test sample. The channel 2 was used for illumination with an incident power of 50 μ W. The channel 1 is used for

detection. The optical near field has been recorded at the second harmonic ($3f$) of the tip frequency (f) (i.e. $2f$ is the first harmonic). The topography simultaneously recorded and the optical images are shown in Fig. 4.

The ASNO image exhibits two important features, an optical near-field signal above the beads and a set of fringes coming from the interference between the optical signal modulated by the tip and the far-field background. The origin of those fringes will be discussed in more details in Section 6. A cross-section measurement permits to define in arbitrary units, the mean optical intensity of both the fringes and the beads. We define the optical contrast as the ratio of the fringe optical intensity to the bead optical intensity. For the image presented in Fig. 4, we calculate an average value of optical contrast over all the beads and we found a ratio of 3.3, which can be compared with those obtained at (f) 0.38 and ($2f$) 1.2. It is worth noticing that the optical contrast of the beads is higher than that of fringes. This fact highlight the efficiency of the lock-in detection to extract the optical near field from the huge background of a sample constituted by several scattering centers. Also, it proves that the optical near-field signal analyzed by the lock-in is not a simple differential of the optical intensity between the low position and the top position of the tip. Otherwise, it would not be able to record $2f$ or $3f$ image signal. This is due to the strong non-linearity of the near field along the path followed by the tip during its vibration.

The lock-in detection is suitable when the optical near-field signal detected during the tip vibration period is enough to reconstruct a periodical signal (Fig. 5(a)(b)). Note here that our example corresponds to a linear variation of the field intensity. In that case, the modulated field intensity is a sinusoid (Fig. 5(b)). On the other hand, when only one or two photoelectrons (following the Shannon theorem) are present during one vibration period, it is not possible to reconstruct a modulated signal and lock-in detection is inappropriate (Fig. 5(c)(d)). In this case, we propose the use of another synchronous technique based on dual-gated photon counter.

4. Photon counting detection

The photon counting detection technique of the near field also uses the vertical vibration of the probe. As the signal of interest is always modulated at a fixed frequency, a synchronous photon counting technique can be used. When the AFM tip is in contact with the sample, it scatters the near-field constituted of both homogeneous and evanescent waves, and a background far field constituted of homogeneous waves. On the other hand, due to the sharp decay of evanescent waves the probe mainly scatters homogeneous waves when it reaches its highest position. The principle of the dual-gated photon counting technique is described in Fig. 6. The near-field measurement consists in counting the photons during short periods of time for two specific positions of the tip. The counter A counts

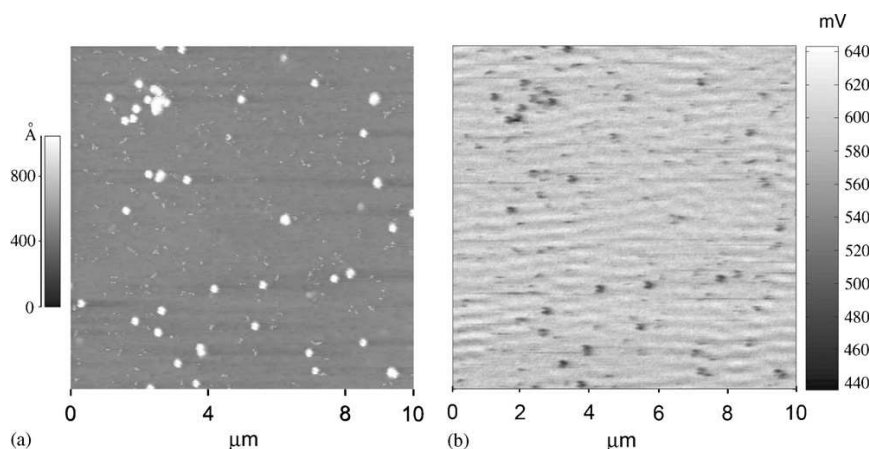


Fig. 4. Topography (a) and Rayleigh near-field optical image at $3f$ (b) of latex beads illuminated at 488 nm.

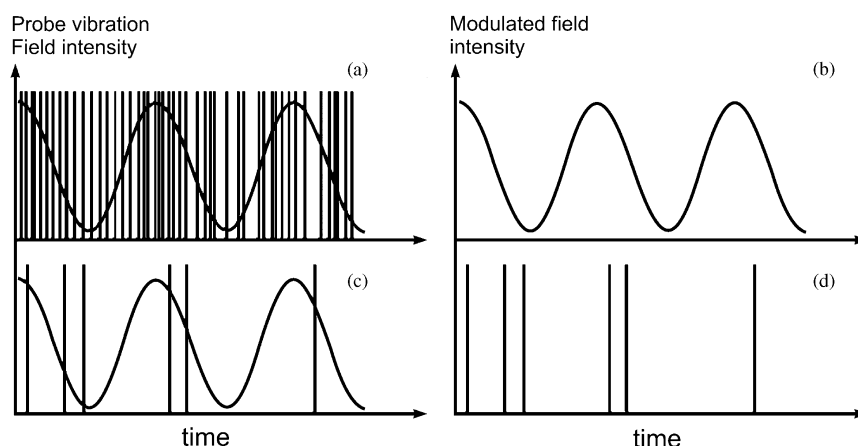


Fig. 5. Principle of the modulation left part: number of photoelectrons at the output of the photomultiplier and few periods of the tip vibration; right part: results of the modulation process; (a) and (b) strong near-field signal; (c) and (d) weak near-field signal.

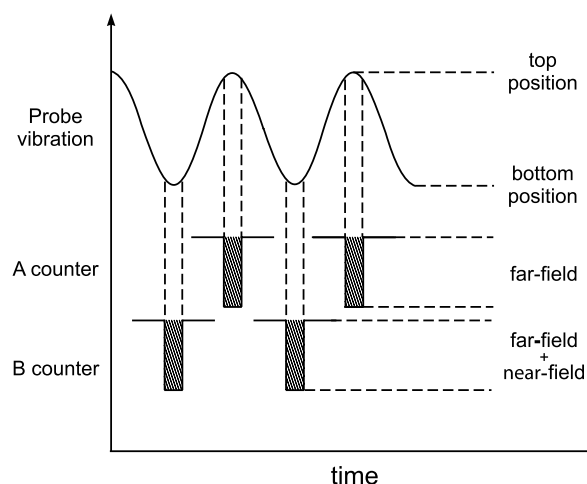


Fig. 6. Schematic describing the near-field detection by dual-photon counting technique.

pulses during the 'closed' phase, by analogy with a chopping technique. When the probe tip is located far from the surface: the counter A mainly detects homogeneous waves. When the probe is in contact with the sample, 'opened' phase; the counter B counts the pulses for one period of time equal to that of A counter and measures both homogeneous and evanescent waves. The extraction of evanescent waves is finally obtained by subtracting the results of the two counters.

Note that this detection of the near field is by far more efficient when the amplitude of vibration of the probe is high compared to the extension of the near field. The photon counting detection of the near field seems therefore well adapted for the measurement of very weak signals and near fields with strong decays. The numeric detection needs, therefore, a detector able to detect photons and two photon counting units. We opted for a photomultiplier, R955 model by Hamamatsu, and a dual gated photon counting SR400 model by Stanford Research. The

photocurrent pulses at the output of the photomultiplier are sent, after a possible amplification (fast preamplifier models SR445, Stanford Research), to the input of the photon counter. The photon counter adjustable input discriminator cleans the continuous noise and selects the useful pulses. It is, otherwise, endowed of two independent counters controlled by the gates of which the opening and the size are programmable. To better understand the principles of the photon counting detection technique, let us consider the following example. The probe used is an Olympus silicon tip of period of vibration T equal to $3\mu\text{s}$. The sinusoid in Fig. 6 represents the difference of voltage of quadrants of the PSPD and therefore the position of the tip in relation to the surface of the sample. Counters A and B are schematized, by gates that control them. It is thus a question of defining widths of gates and moments where they must be open. These last are determined, in the case of the detection of the near field, from features of the vibration of the probe. The voltage, that acts then as reference for the starting point of the gate opening, is the difference of voltage between the two quadrants of the AFM PSPD. Thus, openings of the gates follow the possible variations of phases of the vibration of the probe vibrating in one regime of forces. In general, for the

Rayleigh imagery ASNOM, chosen gate widths vary between 0.1 and $0.2\mu\text{s}$ ($T/30$ and $T/15$, respectively). We set the B gate to open up when the tip is in low position and we set the gate A, after a supplementary delay corresponding to $T/2$, to open up when the tip is in high position. In order to acquire sufficient signal, it is possible to cycle on one number of periods of vibrations of the probe (usually several thousand cycles: here 6000, the SR400 permitting a choice between 1 and 9×10^{11} cycles). The quantity of photons counted accumulates while the number of periods increases. In the end the SR400 provides a proportional voltage output unlike two counters: counter B–counter A. This analog output of the counter of photons are used to achieve ASNOM imagery. We present in Fig. 7 an example of the results we obtained with our test sample, constituted of two closed latex beads (channel 1 was used for illumination see Fig. 1).

We have chosen a separation distance between the spheres equal to (190 nm) , in order to show the *subwavelength resolution* of our ASNOM. The argon laser line at 488 nm illuminates the sample, and we detect the Rayleigh scattering. The ASNOM image resulting from the difference between counters B and A (Fig. 7(c)) shows clearly the two beads, whereas in Fig. 7(b), corresponding to the

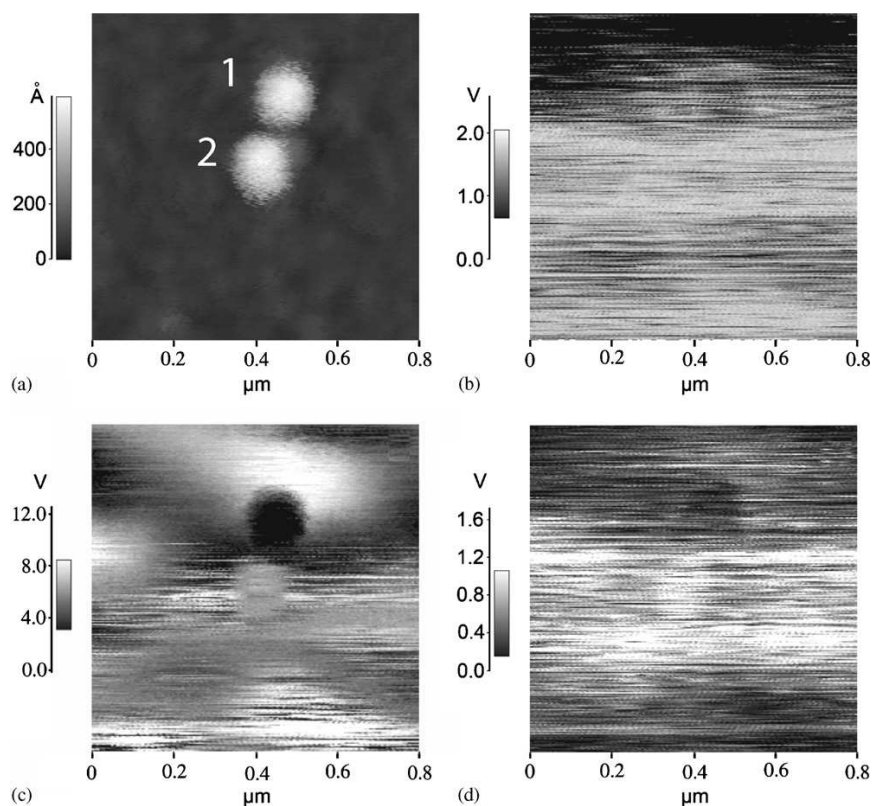


Fig. 7. (a) Topography, (b) Optical Image Counter A (AFM tip position far from the surface), (c) Optical Image Counter B–Counter A, (d) Optical Image Counter B (AFM tip position closed to the surface), for each optical images the gates are open during $0.1\mu\text{s}$, each point results of 6000 gates opening. The images are 256×256 points, it takes 26 min to acquire an entire image.

counter A (tip far from the surface, signal originates only mainly from far field) it is impossible to discern the beads. Fig. 7(d) corresponding to the counter B (tip close to the surface) shows only few details. For reference in Fig. 7(a) we show the topography of the sample. The inversion of contrast between the two beads can be explained by the interference pattern resulting from the interference between the signal coming from the field scattered by the tip and the field scattered by the sample itself. This pattern is always present on ASNOm Rayleigh images acquired with a homodyne technique. With the actual experimental conditions, we have an interfringe $l = \lambda/2 \sin \theta$ where λ is the illuminating wavelength, θ is the angle between the microscope axis and the vertical relative to the sample. With the experimental value $\lambda = 488 \text{ nm}$ and $\theta = 40^\circ$, the interfringe is $l = 380 \text{ nm}$ which is twice the distance between the two bead centers. This can explain why the two beads appear with an inverted contrast on the near-field image, this point will be clarified later in the paper.

5. Comparison on Rayleigh scattering measurements

We present in Fig. 8 a comparison between the lock-in detection and the synchronous photon counting techni-

ques. We consider the same sample as in the experiments discussed in the previous sections.

Fig. 8(a) and (c) are the topography. We first realize the experiment with the lock-in detection (Fig. 8(b)). Fig. 8(b) corresponds to the near-field image with the lock-in detection where the bead appears clearly in reverse contrast. Then we diminish the incident power by a factor of 1000 using an optical density filter of 3 (i.e., 50 nW), in this case it is impossible to detect anything with the lock-in detection. This case corresponds to the lower part of Fig. 5 where less than two photoelectron conversion events occur during one period of vibration of the tip (Fig. 8(d)). We obtained the results of Fig. 8(d) with photon counting technique on the same illuminated zone, a thermal drift of the AFM XY piezodisplacement did not permit to have exactly the same zone for the two successive measurements, the acquisition time being around half an hour for each 256×256 points images. The fringes come from the interference pattern and are always present with an interfringe close to 380 nm identical to the previously calculated value. Note that the two beads of Fig. 8(d) obtained with the synchronous photon counting method are distant from 392 nm close to the interfringe value and appear both with the identical contrast. With the same interference pattern the contrast of the beads are indepen-

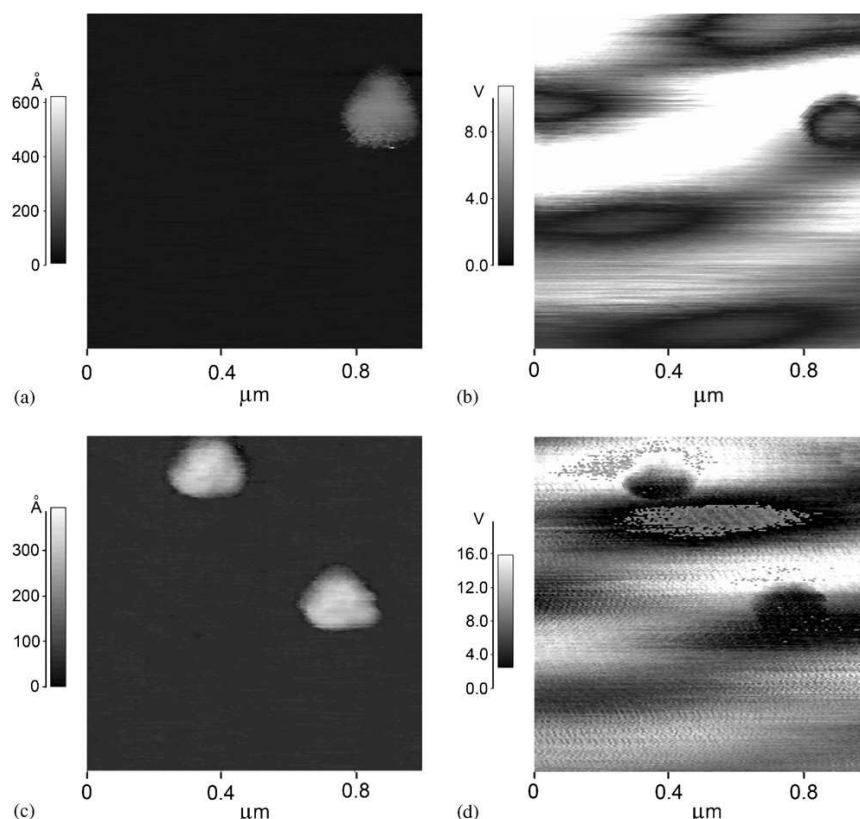


Fig. 8. Near-field optical image of latex beads (b) with lock-in detection, (d) with synchronous photon counting method, (a) and (c) are the respective topography AFM images.

dent of the detection system used. Although the ASNOM images appear similar, we insist that the two detection systems do not perform the same operation. Only the dual gate counter detection makes a differential measurement, which is not the case of the lock-in method. Indeed when the near field is strongly non-linear during the tip vibration, images at harmonics can only be obtained with lock-in detection method if the signal to noise ratio is sufficient.

6. Discussion about the origin of fringes observed in Rayleigh's scattering images

In this section we discuss about the origin of the fringes observed in Rayleigh's scattering images. The optical signal measured by the photomultiplier is made up of the sum of the electric field scattered by the tip (E_t) and of the electric field scattered by the whole sample, also called the background (E_{bg}). Because those signals are coherent, they interfere on the detector. The detected intensity I_d is given by Eq. (5),

$$I_d = (E_t + E_{bg})^2 = E_t^2 + 2E_tE_{bg}\cos\phi + E_{bg}^2, \quad (5)$$

where ϕ is the phase difference between the optical background and the field scattered by the tip, which is taken as reference. First we assume that the phase of the background is kept constant during the scan of the sample under the tip. This hypothesis remains faithful to our experiments since the spheres are randomly distributed on the surface. Moreover, always almost the same number of spheres are illuminated. Secondly, we imply that the phase of the optical near field remains constant during the scan. This assumption is valid for this kind of sample since the optical near field is located and confined only above spheres. Also there is no near-field coupling, because the spheres are too far from each other. Although Eq. (5) conveys the entire optical signal measured by the photomultiplier, ASNOM images arise from the demodulated signal given by Eq. (6).

$$I_{ASNOM} = E_t^2 + \underbrace{E_tE_{bg}\cos\phi}_{\text{interference}}. \quad (6)$$

The last term of this sum is related to the optical fringes on ASNOM images. The weight of interference fringes decreases when the demodulation frequency increases. This can be explained taking into account the image formation process using a lock-in detection [28,25] and the origin of the signal scattered by the tip E_t , which is expressed in Eq. (7) as the sum of a pure optical near-field signal E_{tnf} and a far-field signal E_{tff} scattered by the probe.

$$E_t = E_{tnf} + E_{tff}. \quad (7)$$

When the demodulation frequency increases, the lock-in output signal due to an electric field characterized by a low decay becomes weaker than the one emanating from an electric field with a stronger decay [26,28]. At higher demodulation frequencies E_{tff} vanishes, consequently the

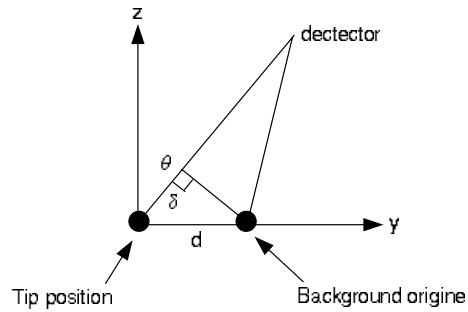


Fig. 9. Sketch of the interferometric detection.

optical contrast of the fringes fades while the optical contrast of the spheres strengthens. This is the reason of why fringes have almost disappeared on Fig. 4(b).

This description of Rayleigh's scattering ASNOM images formation is corroborated by a straightforward calculation of interference patterns.

The distance l between two fringes can be evaluated using a simple model based on the interference between two waves. It is directly linked to the background phase ϕ , easily calculable using the notations on the sketch drawn on Fig. 9. As $\phi = (2\pi/\lambda)2\delta$ and $\delta = d\sin\theta$ where δ is the optical path difference between the field scattered by the tip and the background and d is the distance between the background origin and the probe position, l is given by Eq. (8).

$$l = \frac{\lambda}{2\sin\theta}. \quad (8)$$

With our experimental conditions, an incidence angle of 40° , an illumination wavelength of 488 nm, the calculated interference pattern l corresponds to the experimental one which is 380 nm. This interference mechanism in Rayleigh's scattering ASNOM images formation can also explain the different optical contrasts of the beads on Fig. 7(c). This image, recorded employing the dual-gated photon counter, has been obtained in the same experimental conditions as previous images (Fig. 4). When the tip vibrates above the bead labelled 2 on Fig. 7(a), only this last one is illuminated whereas the bead labelled 1 is hidden by the cantilever of the AFM probe. We can therefore assume that for this tip position there is no background. On the ASNOM image, the optical near-field originating from the bead 2 yields a bright signal. During the scan, when the tip is above bead 1, a background arising only from bead 2 superimposes on the pure optical near field coming from bead 1. Since the distance between the bead is 190 nm, i.e. a half interference pattern, $l/2$, their optical contrasts on the ASNOM image are opposite. We have clearly shown that optical near-field information contained on Rayleigh's scattering ASNOM images is closely linked to optical far field because of the coherent nature of the optical detected signal.

7. Conclusion

We have presented an ASNOM reflection backscattering configuration design and also the different methods used to analyze the near-field optical signal and their importance to succeed a near-field optical spectroscopy experiment on opaque sample.

Our reflection backscattering configuration used a confocal set-up to significantly decrease the unwanted signal thus allowing to extract more efficiently the near-field signal. We have tested this experimental setup on near-field Rayleigh's scattering images obtained on test samples constituted of doped latex beads.

By performing a comparison between two detection methods of the near-field signal, we have shown that in case of a huge far-field background, for a sample constituted by a lot of scattering centers, the lock-in detection is very efficient to extract the evanescent waves, if the signal is demodulated with higher harmonics. In case of very low signal, a synchronous photon counting technique has proved its efficiency, but with an images acquisition time very slow. We are not aware of this kind of comparison in other publications. To explain the interference fringes present in all images, we propose a simple theory to understand their origin and how a lock-in detection at a higher harmonics can decrease greatly their contrasts, relatively to the one observed on beads. Both techniques are complementary and depend strongly of the analyzed sample. Note here that we have also performed fluorescence experiments with this setup, not presented here for the clarity, the results are submitted. Finally, our design, coupling a confocal set-up and a near-field appropriate signal detection has clearly shown its ability. Performing near-field spectroscopy on opaque sample with a subwavelength resolution in backscattering configuration stays a difficult task and not many groups pursued in that way, nevertheless it is important to keep in mind that some possibilities exist to succeed experiments mainly for structural applications.

Acknowledgments

The authors wish to thank Demetrio Macias for fruitful discussions. We also acknowledge support in part by Conseil Général de l'Aube (district grant), Conseil Régional Champagne-Ardenne and the European Social Fund for Ph.D. research.

References

- [1] S. Kawata, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer, Berlin and Heidelberg GmbH Co. K, 2001.
- [2] D. Courjon, *Near-Field Microscopy and Near-Field Optics*, Imperial College Press, 2003.
- [3] P.N. Prasad, *Nanophotonics*, Wiley, Hoboken, NJ, 2004.
- [4] R. Bachelot, P. Gleyzes, A.-C. Boccara, *Ultramicroscopy* 61 (1–4) (1995) 111.
- [5] L. Novotny, D. Pohl, B. Hecht, *Ultramicroscopy* 61 (1–4) (1995) 1.
- [6] A.-V. Zayats, *Optics Commun.* 161 (1–3) (1999) 156.
- [7] L. Nieman, G. Krampert, R. Martinez, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (3) (2001) 1691.
- [8] Y. De Wilde, F. Formanek, L. Aigouy, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (8) (2003) 3889.
- [9] A. Bouhelier, M. Beversluis, L. Novotny, Plasmon coupled tip-enhanced near-field optical microscopy, in: *Conference on Quantum Electronics and Laser Science (QELS) Technical Digest Series*, vol. 74, 2002, p. 134.
- [10] A. Kramer, W. Trabesinger, B. Hecht, U. Wild, *Appl. Phys. Lett.* 80 (9) (2002) 1652.
- [11] N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* 376 (1–2) (2003) 174.
- [12] T. Yang, G. Lessard, S. Quake, *Appl. Phys. Lett.* 76 (3) (2000) 378.
- [13] W. Moerner, D. Fromm, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (8) (2003) 3597.
- [14] A.J. Meixner, D. Zeisel, A.M. Bopp, G. Tarrach, *Optic. Eng.* 34 (8) (1995) 2324.
- [15] Y. Kawata, C. Xu, W. Denk, *J. Appl. Phys.* 85 (3) (1999) 1294.
- [16] N. Hayazawa, A. Tarun, Y. Inouye, S. Kawata, *J. Appl. Phys.* 92 (12) (2002) 6983.
- [17] V. Protasenko, A. Gallagher, D. Nesbitt, *Optics Commun.* 233 (1–3) (2004) 45.
- [18] H.F. Hamann, A. Gallagher, D.J. Nesbitt, *Appl. Phys. Lett.* 76 (14) (2000) 1953.
- [19] H. Hamann, M. Kuno, A. Gallagher, D. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* 114 (19) (2001) 8596 molecular fluorescence; Near-field scanning optical microscope; Photobleaching, Argon laser.
- [20] A. Fragola, L. Aigouy, C. Boccara, *Appl. Optics* 42 (34) (2003) 6880.
- [21] G. Shubeita, S. Sekatskii, B. Rado, G. Dietler, U. Durig, *J. Appl. Phys.* 88 (5) (2000) 2921.
- [22] R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Phys. Rev. Lett.* 85 (14) (2000) 3029.
- [23] S. Benrezzak, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, P. Royer, *Surf. Sci.* 491 (1–2) (2001) 195.
- [24] S. Diziain, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, M. Lamy de la Chapelle, P. Royer, *Synth. Metals* 139 (3) (2003) 557.
- [25] J. Walford, J. Porto, R. Carminati, J.-J. Greffet, P. Adam, S. Hudlet, J.-L. Bijeon, A. Stashkevich, P. Royer, *J. Appl. Phys.* 89 (9) (2001) 5159.
- [26] G. Wurtz, R. Bachelot, P. Royer, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 5 (1999) 269.
- [27] P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, G. Viardot, P. Royer, *Optics Commun.* 174 (1–4) (2000) 91.
- [28] B. Knoll, F. Keilmann, *Optics Commun.* 182 (4) (2000) 321.

Annexe E

Principales publications : De l'optique de champ proche vers la nanospectroscopie

Plasmonics (2006) 1: 135–140
DOI 10.1007/s11468-006-9014-7

Optical Extinction Spectroscopy of Oblate, Prolate and Ellipsoid Shaped Gold Nanoparticles : Experiments and Theory

Johan Grand · Pierre-Michel Adam ·
Anne-Sophie Grimault · Alexandre Vial ·
Marc Lamy de la Chapelle · Jean-Louis Bijeon ·
Sergel Kostcheev · Pascal Royer

Received: 17 January 2006 / Accepted: 17 July 2006 / Published online: 13 September 2006
© Springer Science+Business Media, Inc. 2006

Abstract Localized Surface Plasmons (LSP) on metallic nanoparticles of different shapes are investigated by extinction spectroscopy. Experimental results are compared to simulations by a Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method. Three different shapes of nanoparticles are compared, oblates, prolates and ellipsoids, in terms of spectral tunability of the LSP resonance (LSPR). It is found that the complete geometry of the nanoparticle must be given to truly define the LSP resonance and that ellipsoids offer the widest spectral tunability.

Key words Electron beam lithography · FDTD · Metallic nanoparticles · Surface plasmons

PACS 78.67.Bf · 71.45.Gm

Introduction

Surface plasmons, although predicted a long time ago and well explained since [1, 2], have lately been the subject of renewed interest as many applications are now foreseen in nano or micro optics, high density storage, solar cells or metamaterials [3–6]. Both delocalized and

localized modes can exist depending on the geometry of the metallic surfaces supporting them [2]. Of particular interest are Localized Surface Plasmons (LSP) modes on metallic nanoparticles as they exhibit an electric field confinement and enhancement in all the spatial directions. Thus, these properties can be exploited for surface enhanced spectroscopy or nanosensors [7, 8]. For LSP excitation, and particularly in these latter applications, it is mostly desirable to accurately control the shape and size of the metallic nanoparticles. Electron Beam Lithography (EBL) enables such a control and LSP observation by extinction [9–11] or total internal reflection spectroscopy [12] has been achieved. Two types of nanoparticles are generally studied: dots having an axis of revolution perpendicular to the substrate and ellipsoidal particles. For nanoparticles obtained in metallic island films and modeled as oblates, the ratio of the minor axis over the major axis is the most significant parameter shifting the LSP frequency [13, 14]. Oblate shaped nanoparticles produced by EBL exhibited a more controlled spectral tunability. Other types of nanoparticles can be obtained; rod shaped nanoparticles have also been made in metal island films and modeled as prolates [15]. Both oblates and prolates are spheroids, meaning they have a revolution axis so that, in terms of nanoparticle's shape, only the ratio of the two distinct axes plays a role in the LSP resonance. Volume effects on the surface plasmon resonance of metal islands films were also taken into account by first order corrections to the particle's polarizability [16]. Truly ellipsoidal nanoparticles are nanoparticles having no revolution axis and can be designed through EBL. Previous studies have shown that by varying the two in plane axes of the nanoparticle and keeping the height

J. Grand · P.-M. Adam · A.-S. Grimault · A. Vial ·
M. L. de la Chapelle · J.-L. Bijeon (✉) ·
S. Kostcheev · P. Royer
Institut Charles Delaunay - Université de technologie
de Troyes CNRS FRE 2848 - Laboratoire de
Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, 12 rue
Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes cedex, France
e-mail: bijeon@utt.fr

constant, both shape and volume effects shift the LSP resonance [10, 17, 18]. However, the influence of the third axis, the nanoparticle's height, was not assessed. These nanoparticles are not prolates and it can be expected that by keeping the in-plane major axis to minor axis ratio constant, while changing the height, a shift of the resonance will result. An asymptotic case of the ellipsoidal nanoparticle is the nanowire. Nanowire's gratings were also investigated where a LSP resonance, excited on the wire's section, was shown to depend on the height and width of these wires [19]. In that case, no LSP mode is observed along the main axis of the wire, which is much longer than the other two. Only the ratio of the two smaller axes was taken into account to explain the observed shifts of the observed LSP. We show, in this paper, that truly ellipsoidal nanoparticles can not be modeled as oblates or prolates to accurately assess the effect of both volume and shape on the LSPs. It is therefore necessary to take into account the lengths of their three axes. Indeed, not only an ellipsoidal particle with three different axes supports three modes, but the LSP frequencies of these modes do all depend on lengths of the three axes. To boost this affirmation, experimental extinction spectra are compared to simulated data obtained by a Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method and data are obtained on the three types of nanoparticles, oblates, prolates and ellipsoids. We also show that each type of nanoparticle can produce a linear shift of the resonance when the main axis length is varied, from 560 up to 900 nm, with different slopes, thus providing an easy and accurate method to design a nanoparticles' grating with a desired resonance wavelength. The paper is organized as follows: first, details of the experiments are given, a second part is devoted to the description of the FDTD method and, finally, results and a discussion are presented.

Experimental

To understand the properties of LSP resonances it is necessary to use a fabrication technique, EBL, which allows to control precisely the geometry of the nanoparticles. EBL indeed enables the fabrication of nanostructures of desired shape, size and arrangement. To achieve EBL we operate a Hitachi S-3500N Scanning electron Microscope (SEM) equipped with Nano meter Pattern Generation System (NPGS, by J.C. Nability Lithography Systems). We use a high resolution resist (PMMA) spun over a glass substrate and covered by 10 nm of aluminium. After exposure, the patterns are developed using MIBK:IPA 1:3 (methylisobutylketone, isopropyl alcohol) and the desired mass

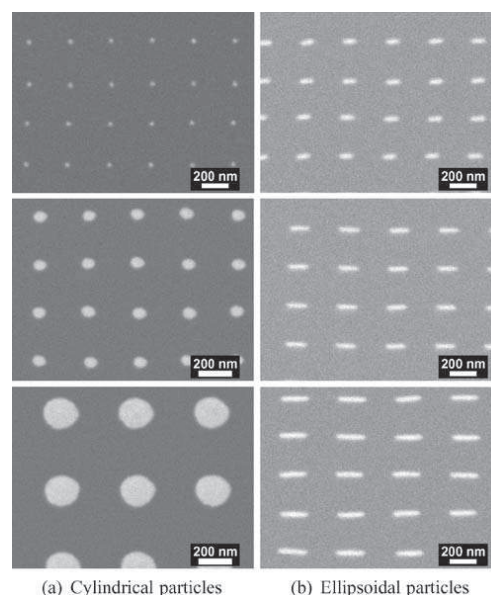


Figure 1. SEM pictures of gold particle arrays on a glass substrate achieved by EBL. The white line on each image is 200 nm.

thickness of metal is evaporated on the sample. Lift-off is then done using acetone. This technique provides homogenous arrays of metallic particles as it can be seen on Figure 1. The shape, the lateral sizes and the height of the metallic nanoparticles present on our different samples were checked by combining the use of a SEM operating in low vacuum mode and an atomic force microscope (Thermomicroscope CP-Research) operating in tapping mode.

Model and simulations

Extinction spectra of particles with various shapes and sizes have been numerically investigated using different methods: modified long wavelength approximation (MLWA) [20], T-matrix [23], discrete dipole approximation [24] and Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method [25].

For periodic structures, the FDTD method is the most appropriate, as periodic boundary conditions can be easily implemented [26], thus our simulations will be performed using this method. It mainly relies on the resolution of the discrete curl Maxwell equations by iteration over the time. As the description of dispersive materials requires analytical laws of dispersion [27],

dispersion of gold nanostructures has been taken into account using a combination of Drude and Lorentz models, allowing an improved accuracy of permittivity description on the 500–1,000 nm range. More details on the implementation can be found in reference [25].

For our simulations, we use a spatial discretization $\Delta x = 5$ nm and a temporal discretization $\Delta t = \Delta x / (2c)$, with c the speed of light in vacuum. An incident wave with a Gaussian temporal shape propagates through the computation window, and the electric field values are stored above the diffracting structure. Once the incident wave has vanished, we perform a fast Fourier transform on the stored values, and this result is normalized by the spectrum of the incident wave. Taking the inverse of these last results leads to the extinction spectrum.

Results and discussion

Oblate shaped particles

In this section we discuss the results obtained on particles for which both the height, 50 nm, and the edge to edge distance, 200 nm, are kept constant. We choose this edge to edge distance so that no strong near-field coupling nor grating effect (i.e. far-field coupling) are observed in the extinction spectra of the patterned area. Figure 1a shows SEM images of these particles for different in-plane diameters. The particles exhibit a cylindrical shape and, for the sake of modelisation with a simple quasi-static approach, will be named oblate spheroids as there is a revolution symmetry around their height (out-of-plane axis). Thus, the diameter will represent the major axis of the oblate particle, the height being the minor axis. Figure 2a shows the experimental extinction spectra obtained for different diameters of particles.

The maximum of the resonance shifts to the red as the diameter is increased, which is due to both a shape and volume effect [10, 13, 16, 18, 28]. The position of the resonance maximum, when plotted against the particle diameter (see Figure 2b), shows a linear behaviour. These experimental data are compared to results obtained from the simple analytical model based on the quasi-static approximation with first order corrections to the particle's polarizability [20] (these corrections to the quasi-static approach rely on adding two terms in the particle polarizability: the radiation damping [21] and the dynamic depolarization [22]) and from FDTD simulations. Though the linear behaviour is well reproduced by the quasi-static method, the position of the resonance maximum is, at best, 50 nm lower than

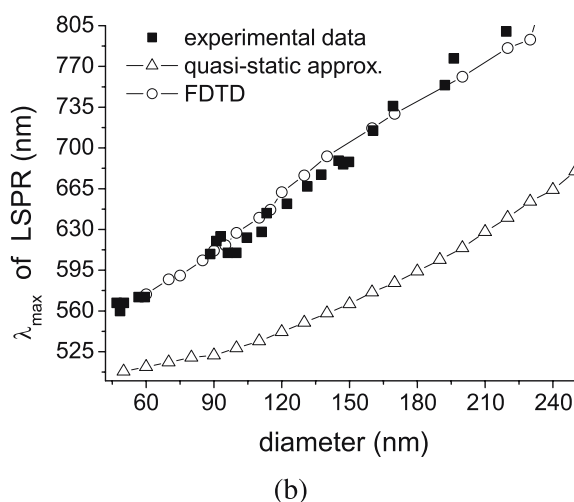
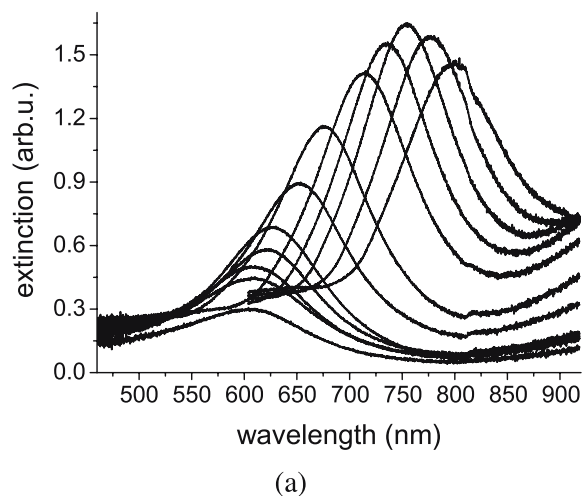


Figure 2. **a** Optical extinction spectra of oblate spheroid particles arrays. As the particles diameter is enlarged, the LSPR is redshifted. **b** Spectral position of LSPR plotted against the diameter of the cylindrical particles. *Full squares*: experimental data. *Open triangles*: calculation in the quasi-static approximation. *Open circles*: FDTD computations.

the actual one. Indeed, as first order corrections were included in these calculations, it shows that, for the particle diameters considered, the volume effect on the maximum position can not be accurately computed. However, FDTD results are in good agreement with experimental data. Figure 3 shows both an experimental and theoretical spectrum for a specific particle diameter. It is clearly apparent that not only the maximum position but also the shape of the resonance curve is well reproduced by the FDTD method. The slight discrepancy in the Full Width at Half Maximum (FWHM) could be due to the thin chromium layer (1–2 nm) used

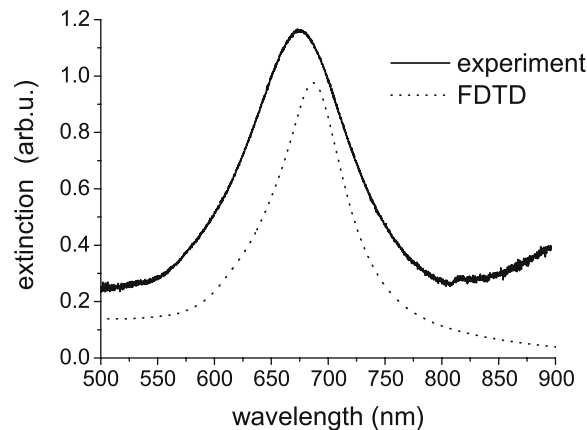


Figure 3. Comparison between an experimental extinction spectrum (*full line*) and FDTD computation of the corresponding nanoparticles array.

to fix the gold nanoparticles to the glass substrate, not taken into account in the simulations.

An alternative to increasing the diameter at fixed height is to increase the height at fixed diameter (e.g. 100 nm for this study). In that case, shape and volume effects act in opposite directions in the resonance spectral shift. The net result, displayed in Figure 4, is a redshift of the maximum position, which proves that shape effects are stronger than volume effects.

Indeed, as shown in the next section, shape effects can be optimized by considering asymmetrical particles, exhibiting no axis of revolution.

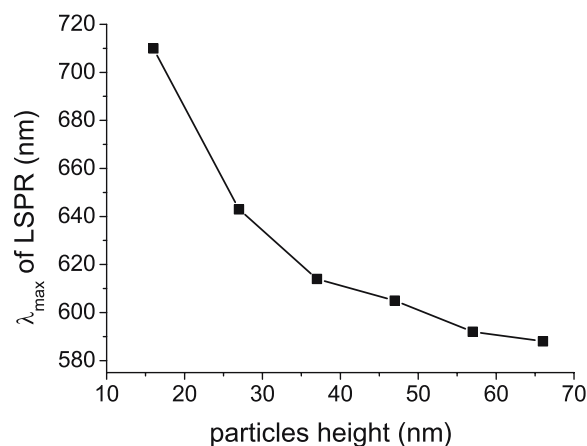


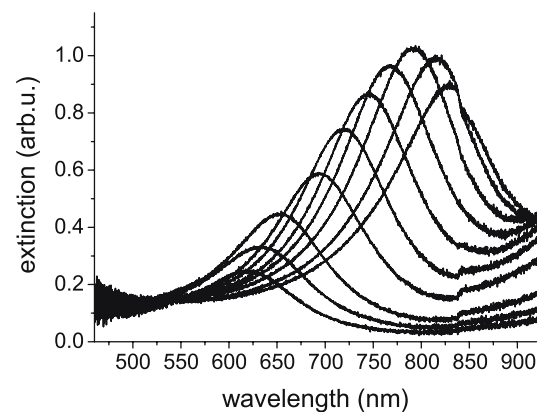
Figure 4. Spectral position of LSPR supported by cylindrical particles (100 nm in diameter) plotted against their height.

Asymmetrical (ellipsoidal) particles

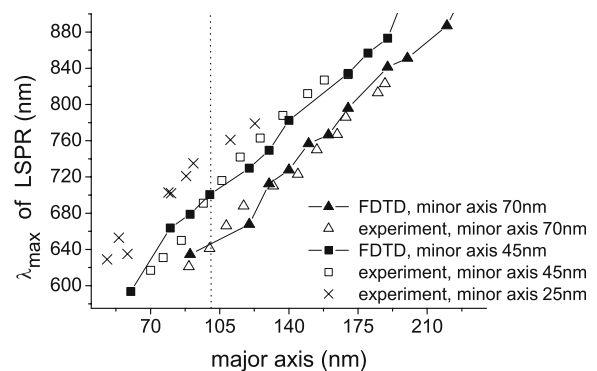
In this section we differentiate three types of particles:

- Particles with a revolution axis: oblate (two major axis and one minor axis) and prolate (two minor axis and one major axis);
- Particles with no revolution axis: ellipsoid (three distinct axis).

For ellipsoidal particles the two in-plane axes were varied while the height (50 nm) and the edge to edge distance (200 nm) were kept constant. SEM images in Figure 1 display the homogeneity of sizes and shapes of the nanoparticles. In Figure 5a are represented the



(a)



(b)

Figure 5. **a** Optical extinction spectra of ellipsoidal particles arrays. As the particles length is increased, the LSPR is red-shifted. **b** LSPR spectral position of ellipsoidal particles plotted against their length. *Open triangles*: in plane minor axis of the ellipsoidal particles kept constant at 70 nm, experimental data. *Full triangles*: corresponding FDTD computations. *Open squares*: in plane minor axis set at 45 nm. *Full squares*: corresponding FDTD computations. *Crosses*: in plane minor axis set at 25 nm, experimental data.

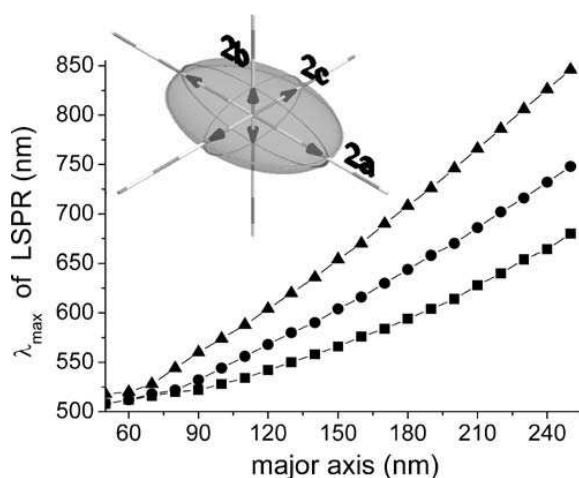


Figure 6. Quasi-static calculation of the spectral position of LSPR, plotted against the major axis of the gold particle. Squares: oblate particles, $2a = 2c > 2b = 50$ nm; circles: prolate particles, $2a > 2b = 50$ nm; triangles: ellipsoids $2a > 2b = 50$ nm $> 2c = 30$ nm.

extinction spectra obtained when the polarization of the illuminating field is along the particle major axis, for different major axis lengths (70 nm up to 160 nm) and with a fixed in-plane small axis length (46 nm).

As expected, the plasmon mode is red shifted when the major axis is increased. A second mode is observed around 540 nm when the field is polarized along the in-plane small axis, while the third mode can only be observed in oblique illumination. These two modes are of less interest here, as they are only slightly shifted when the major axis length is varied.

The aim of our study is to compare the spectral shift of the main plasmon mode for the different particle geometries. Thus, in Figure 5b the resonance maximum wavelength is plotted versus the major axis length of the ellipsoidal particles for three distinct in-plane small axes, 70, 45, and 25 nm. The slope of the shift is 2.5, whereas for oblate spheroid particles it was found to be 1.4 (see Figure 2b). The red shift is thus more pronounced for ellipsoidal particles. Now, if the major axis is kept constant at 100 nm (see the dashed vertical line on Figure 5b) the resonance peak is red shifted as the small in-plane axis is decreased. Indeed, it is well known that prolate particles, such as the nanoparticles having almost identical small in-plane axis (45 nm) and height (50 nm), do exhibit a stronger red shift than oblates (see reference [16] pages 236–237). However, truly asymmetric (ellipsoidal) particles, such as the nanoparticles having a 25 nm small in-plane axis allow an even stronger shift than prolates. To further

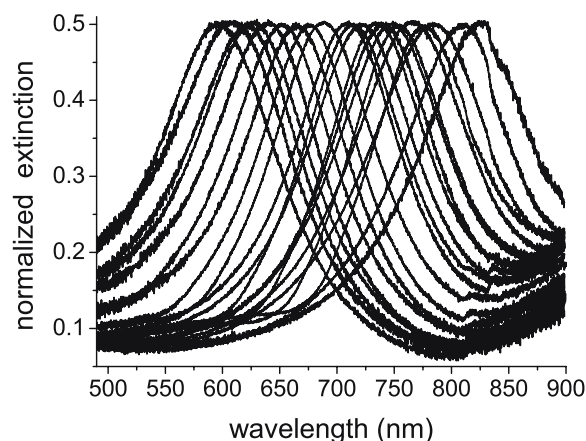


Figure 7. Normalized extinction spectra of gold ellipsoid on a glass substrate. The height is kept constant at 50 nm, only the in plane axis are varied to tune the LSPR.

illustrate this fact, calculations carried out within the quasi-static approximation, with first order corrections, is shown Figure 6.

As the major axis of the nanoparticle is increased while the two other axes are kept constant, one clearly sees that ellipsoids create a stronger red shift than prolate particles. This stronger shift can be explained by a stronger polarization charge density at the nanoparticle extremity in the case of asymmetric nanoparticles inducing greater electron screening and thus leading to a weaker spring constant of the electron gas and lowering its resonance frequency. It also explains why oblates do provide a smaller shift than prolates, as oblates do not possess at their extremities a small radius of curvature in all space directions. For oblates the induced charge density is lower and the resonance frequency of the spring is higher. As we have seen, each type of nanoparticle provides a linear shift of the main plasmon resonance as the main axis is varied. Thus, choosing one type of nanoparticle, one can easily cover the upper part of the visible spectrum and the near infra-red, starting from 560 nm, as shown with ellipsoids in Figure 7. Note that excitations of small axis LSP can provide resonance wavelengths down to 520 nm and for lower wavelengths (down to 400 nm), silver has to be used.

Conclusion

We have shown that the complete geometry of the nanoparticles has to be determined to fully describe the

LSP resonances of metallic nanoparticles. Indeed, ellipsoidal nanoparticles resonances are accurately modeled when the complete set of three axes lengths of the nanoparticle are known. Starting with assessing the shapes and sizes of the nanoparticles by SEM and AFM measurements, the FDTD method was found to be in good agreement with experimental extinction spectra. Three types of particles were systematically investigated and it is found that ellipsoidal nanoparticles do provide a stronger spectral tunability than prolates or oblates when the shape is changed. The three types of nanoparticles exhibit a linear shift of their main LSP resonance from 560 nm up to 900 nm when their main axis is increased. This provides an easy way to design a sample with either a specific desired resonance wavelength with one type of particle or a bandwidth of resonances with several nanoparticle shapes. Besides, FDTD method can now be used as a powerful tool for prediction of resonances in this spectral region.

References

- Ritchie RH (1957) Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys Rev* 106(5):874
- Raether H (1988) Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, vol 111 of *Springer tracts in modern physics*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Krenn JR, Leitner A, Aussenegg FR (2004) *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. American Scientific, California
- Zayats AV, Smolyaninov II (2003) Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *J Opt A Pure Appl Opt* 5:16
- Barnes WL, Dereux A, Ebbesen TW (2003) Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* 424: 824
- Pendry J (1999) Playing tricks with light. *Science* 285: 1687
- Moskovits M (1978) Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. *J Chem Phys* 69(9): 4159
- Homola J, Yee SS, Gauglitz G (1999) Surface plasmon resonance sensors: review, *Sens Actuators B* 54:3
- Féridj N, Aubard J, Lévi G, Krenn JR, Hohenau A, Schider G, Leitner A, Aussenegg FR (2003) Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays. *Appl Phys Lett* 82:3095
- Grand J, Lamy de la Chapelle M, Bijeon J-L, Adam P-M, Vial A, Royer P (2005) Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys Rev B* 72(3):033407
- Haynes CL, McFarland AD, Zhao LL, van Duyne RP, Schatz GC, Gunnarsson L, Prikulis J, Kasemo B, Kall M (2003) Nanoparticle optics: the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. *J Phys Chem B* 107(30):7337
- Sönnichsen C, Geier S, Hecker NE, von Plessen G, Feldmann J, Dittlbacher H, Lamprecht B, Krenn JR, Aussenegg FR, Chan VZ-H, Spatz JP, Möller M (2000) Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *Appl Phys Lett* 77:2949
- Little JW, Ferrell TL, Callcott TA, Arakawa ET (1982) Radiative decay of surface plasmons on oblate spheroids. *Phys Rev B* 26:5953
- Royer P, Bijeon J-L, Goudonnet JP, Inagaki T, Arakawa ET (1989) Optical absorbance of silver oblate particles: substrate and shape effects. *Surf Sci* 217:384
- Little JW, Callcott TA, Ferrell TL, Arakawa ET (1984) Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids. *Phys Rev B* 29:1606
- Wokaun A (1984) Surface-enhanced electromagnetic processes. *Solid state phys* 38:223
- Dittlbacher H, Krenn JR, Lamprecht B, Leitner A, Aussenegg FR (2000) Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles. *Opt Lett* 25:563
- Grand J, Kostcheev S, Bijeon JL, Lamy de la Chapelle M, Adam PM, Rumyantseva A, Léron del G, Royer P (2003) Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy. *Synth Met* 139:621
- Schider G, Krenn JR, Gotschy W, Lamprecht B, Dittlbacher H, Leitner A, Aussenegg FR (2001) Optical properties of Ag and Au nanowire gratings. *J Appl Phys* 90(8):3825
- Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC (2003) The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J Chem Phys B* 107:668
- Wokaun A, Gordon JP, Liao PF (1982) Radiation damping in surface-enhanced Raman scattering. *Phys Rev Lett* 48:957
- Meier M, Wokaun A (1983) Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Opt Lett* 8:581
- Zhao L, Kelly KL, Schatz GC (2003) The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J Chem Phys B* 107:7343
- Hao E, Schatz GC (2004) Electromagnetic field around silver nanoparticles and dimers. *J Phys Chem B* 120(1):357
- Vial A, Grimault A-S, Macías D, Barchiesi D, Lamy de la Chapelle M (2005) Improved analytical fit of gold dispersion: application to the modelling of extinction spectra with the FDTD method. *Phys Rev B* 71(8):085416
- Taflov A, Hagness SC (2000) *Computational electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain method*. Artech House, Norwood, Massachusetts
- Kunz K, Luebbers R (1993) *The finite difference time domain method for electromagnetics*. CRC, Boca Raton, Florida
- Gotschy W, Vonmetz K, Leitner A, Aussenegg FR (1996) Thin films by regular patterns of metal nanoparticles: tailoring the optical properties by nanodesign. *Appl Phys B* 63:381

Role of localized Surface plasmons in Surface Enhanced Raman Scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays

J. Grand,¹ M. Lamy de la Chapelle,^{1,*} J.-L. Bijeon,¹ P.-M. Adam,¹ A. Vial,¹ and P. Royer¹

¹LNIO, Université de Technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, BP2060, 10010 Troyes cedex, France

(Dated:)

We studied the influence of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) sustained by arrays of metallic nanoparticles on the efficiency of Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). We found that the Raman enhancement which originates from the excitation of LSPR does depend on the particle shape. Two different shapes were investigated : cylindrical particles, for which the maximum of Raman enhancement occurred for a LSPR located around 650nm and ellipsoidal particles which exhibit the strongest SERS signal at 700nm. These results are compared to an analytical model in the quasi-static approximation. This model, though being quite simple, can give an explanation of the observed difference in terms of lightning rod effect.

PACS numbers: 78.30.-j, 78.67.Bf, 78.20.Bh

1. INTRODUCTION

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) has proved to be a powerful technique to observe very low concentrations of chemical species and even individual molecule.^{1,2} To achieve SERS of single molecules, Kneipp et al² take advantage of metallic colloidal solution to reach enhancement factors close to 10^{14} , whereas Nie et al¹ used isolated metallic nanoparticles combined with resonant Raman spectroscopy. This huge enhancement arises mainly from an electromagnetic mechanism and also, to a lesser extent, from a chemical effect.³ The latter mechanism is related to charge transfer between the surface and the molecules and/or to the formation of chemical bonds between them resulting in a shift of the electronic energy levels. Its contribution to SERS signal was estimated to be at most 10^2 on an overall average enhancement factor of at least 10^6 .³ In this paper, we do not focus our study on this effect but on the electromagnetic one, which involves the excitation of surface plasmons. We use metallic nanoparticles arrays which sustain Localized Surface Plasmons (LSP) able to create, when excited resonantly, a huge electromagnetic field confined around the particles.⁴ By varying the array parameters (particle size and shape, grating constant), the LSP resonance (LSPR) can be tuned over the whole visible range.^{5,6} To understand the contribution of LSP to the enhancement of the Raman signal, we apply a method proposed by Haynes et al⁷ called the Plasmon-Sampled Surface Enhanced Raman Excitation Spectroscopy (PS-SERES). This method consists in illuminating different samples, exhibiting a specific LSPR, each with a defined particle shape and size, with the same laser line and then plotting the Raman signal against the LSPR position. In this paper, we present the influence of LSPR on the Raman enhancement produced by SERS active substrates

composed of cylindrical and ellipsoidal gold nanoparticles. We have also compared these results with an analytical model based on the quasi-static approximation.¹

2. EXPERIMENTAL

The nanostructures of desired shape, size and arrangement are designed through Electron Beam Lithography (EBL). To achieve EBL we operate a 30kV Hitachi S-3500N scanning electron microscope (SEM) equipped with Nanometer Pattern Generation System (NPGS, by J.C. Nability). Details of our EBL procedure is given in Grand et al.⁶ This technique provides homogenous arrays of gold particles as it can be seen in Fig. 1. Each array covers an area of $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, which allows us to have several different arrays on the same sample. SERS-active substrates are immersed in a 10^{-3}M solution of *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (BPE) during one hour and dried with nitrogen. Extinction⁸ and Raman spectra are recorded on a modified Jobin-Yvon micro-Raman spectrometer (Labram) on the same zone of the sample with the same $\times 10$ objective (N.A.=0.25). Raman measurements are carried out with the 632.8nm line of a He-Ne laser and the intensity of the signal is estimated by calculating the area of a Lorentzian fitted BPE band located at 1200 cm^{-1} (this mode has significant ethylenic C=C stretch character, see Ref⁹ for details). After the optical characterization and Raman measurements, the shape, the lateral sizes and the height of the metallic nanoparticles are checked by combining the use of a SEM (Hitachi S-3500N) operating in low vacuum mode and an atomic force microscope (AFM) (Thermomicroscope CP-Research) operating in tapping mode.

3. RESULTS

For ellipsoidal particles illuminated with linearly polarized light, the two LSP modes located in the substrate

*corresponding author: marc.lamy_de_la_chapelle@utt.fr

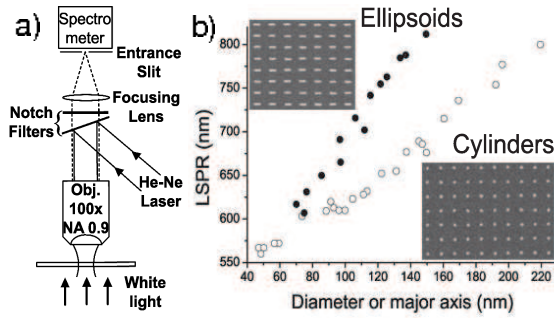


FIG. 1: Variation of the LSPR wavelength with the diameter of cylinders (open circle) or the length of ellipsoids major axis (full circle). Inset :SEM images of typical arrays of ellipsoidal (minor axis: 50nm, major axis:120 nm, height: 50nm) and cylindrical (diameter: 100nm, height: 50nm) particles achieved by EBL. The gap between two nanoparticles is kept constant at 200 nm.

plane can be independently excited. These modes are spectrally separated, as it is visible in Fig 2(a), thereby giving different Raman intensity : in this case, when the laser polarization is set along the major axis, a strong Raman signal is recorded while only a very weak signal is acquired for a polarization direction along the minor axis [Fig. 2(b)]. Actually, the Raman intensity strictly follows the excitation of the LSP mode along the major axis, as shown in fig 2(c). This polarization dependence of the SERS signal and the LSPR intensity can be fitted with a square of cosine function¹⁰. These synchronous variations indicate that the SERS signal arises from an electromagnetic mechanism and not to a chemical one. Throughout this article, to record the LSP and Raman spectra, the incident laser polarization is set parallel to the major axis of the ellipsoids.

By varying the cylinder diameter and the major axis length of the ellipsoidal particles, the LSPR is tuned over a wide range of wavelengths as shown on Fig. 1. Fig. 3 presents the Raman signal plotted against the LSPR position. To avoid any artefactual measurements, the same experiments have been repeated with several samples. For each kind of particles, the Raman signal has been normalized to the most intense spectrum. Both cylindrical and ellipsoidal particles exhibit a maximum of Raman enhancement for a specific LSPR and yield no measurable signal far away from it. The position of this maximum differs from cylindrical to ellipsoidal particles, the highest enhancement being obtained for a LSPR around 650 and 700 nm respectively. Moreover, both curves display a shoulder at approximately 700 nm for cylinders and 650 nm for ellipsoids. Whatever the differences between the two Raman intensity curves, one can observe that the Raman enhancement occurs within the same wavelength range (namely 600-750 nm). Such an observation suggests the existence of two components in the experi-

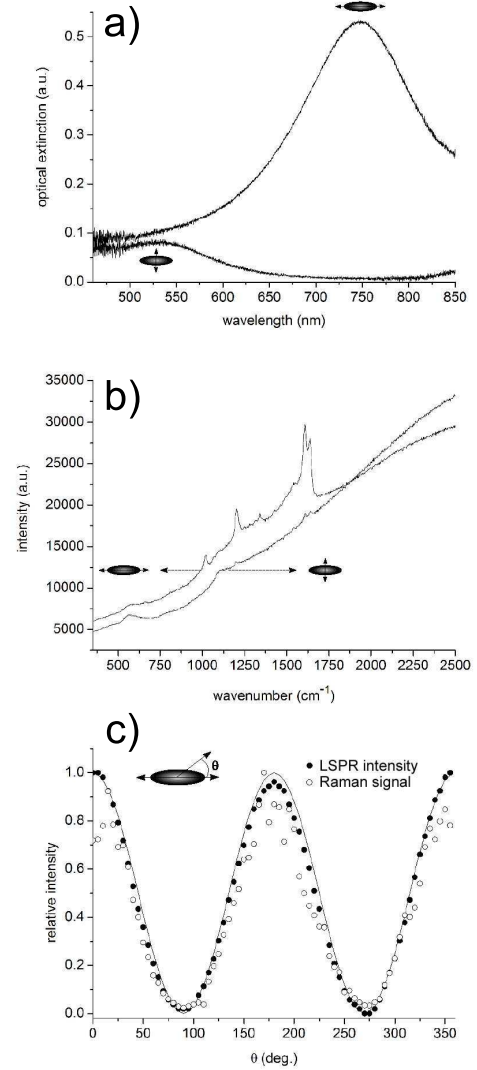


FIG. 2: (a) extinction spectra of ellipsoidal particles array (major axis : 120 nm, minor axis : 50 nm and height : 50 nm) for two polarization directions of the incident light, parallel and perpendicular to the major axis. (b) Raman spectra of BPE recorded for two polarization directions of the incident laser, parallel and perpendicular to the major axis. (c) Raman (open circle) and LSPR (mode along the major axis located at 750 nm, full circle) intensity plotted against the polarization angle (0° deg. is for a polarization parallel to the major axis) ; the solid line is the $\cos^2$ fit.

mental curves : one at 650 nm and another at 700 nm.

In order to explain the link between LSPR position and Raman enhancement, A. Wokaun⁴ proposed the following expression for the Raman enhancement factor, g ,

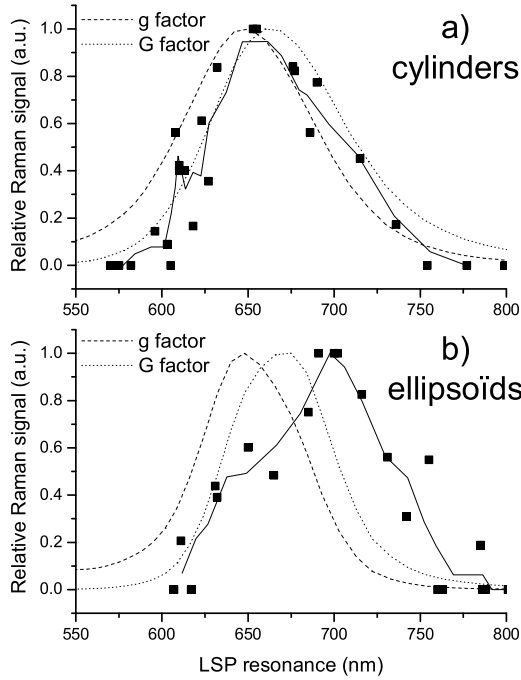


FIG. 3: Raman intensity of the 1200 cm^{-1} BPE line vs. LSPR : a) for cylinders, b) for ellipsoids. Solid lines are the binned average values of the LSPR and the Raman intensity. The dashed and dotted lines are the calculated curves (dashed line : g factor, dotted line : G factor).

in the quasi-static approximation :

$$g = |f(\lambda_0) \cdot f(\lambda_R)|^2, \quad (1)$$

where

$$f(\lambda) = \frac{V}{2\pi l^3} \frac{\epsilon(\lambda) - 1}{1 - [\epsilon(\lambda)A_{eff}]}, \quad (2)$$

where λ_0 and λ_R are respectively the incident laser and Raman wavelengths, V is the particle volume, l is the half-length of the particle axis parallel to the excitation polarization, $\epsilon(\lambda)$ is the material dielectric function and A_{eff} is the effective depolarization factor described in Ref⁴.

$$A_{eff} = A - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} V^{2/3} - i \frac{4\pi^2 V}{3\lambda^3}, \quad (3)$$

where the latter factors take into account the shape of the particle (A : pure geometrical consideration) and some first order corrections to the quasi-static model

($\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} V^{2/3}$: dynamic depolarization,¹¹ $i \frac{4\pi^2 V}{3\lambda^3}$: radiation damping⁴).

According to formula (1), the enhancement factor consists in two different terms : $f(\lambda_0)$ which stems from the particle near-field enhancement at the incident wavelength and $f(\lambda_R)$ arising from the re-radiation of the molecule Raman near-field by the particle. According to this model, the best enhancement should be located between λ_0 and λ_R as observed experimentally by Haynes et al.⁷ It has also been suggested that it may occur for a LSPR close to the average of the excitation wavelength and the Raman wavelength.^{12,13} Since we illuminate our samples at $\lambda_0 = 632.8\text{ nm}$ and use the 1200 cm^{-1} band ($\lambda_R = 684.8\text{ nm}$) to calculate the Raman signal, the maximum of enhancement should be obtained for a LSPR between these two values. For other Raman bands, the experimental curves should be up- or downshifted when the Raman wavelengths increases or decreases, respectively.

Regarding experimental data for cylindrical particles, the evolution of Raman signal with respect to the LSPR is in agreement with the rule given in Ref¹³ since the maximum of enhancement is experimentally found at approximately 650 nm. However, it is not suitable for ellipsoidal nanoparticles which yield a maximum of Raman signal around 700 nm. To determine the origin of the differences between cylinders and ellipsoids, the LSPR and the associated enhancement factor has been calculated for different kinds of nanostructures. Cylinders were approximated as oblate particles and ellipsoids as prolate (fig.3).¹⁴ The calculations were carried out with nanostructures surrounded by air, the incident light being polarized along the longer axis of cylindrical (diameter) and ellipsoidal (major axis) particles.

For cylindrical particles, we obtain with the analytical model a symmetrical curve (gaussian shape) exhibiting a maximum of enhancement around 640 nm. This maximum is close to the experimental one. However, we can notice a deviation of the theoretical curve from the experimental one for short wavelengths. To improve the model, it is possible to take into account an effect induced by the particle geometry: the tip effect, also known as lightning rod effect. The tip effect actually implies some accumulation of charges at the particle extremities, thus generating large enhancement, especially for non symmetrical structures such as ellipsoids. Hence the new expression of the electrical field enhancement derived by A. Wokaun :⁴

$$G = \gamma^4 \phi |f(\lambda_0) \cdot f(\lambda_R)|^2 \quad (4)$$

γ is a purely geometrical factor. ϕ is an "attenuation factor", introduced to offset the enhancement induced by the previous factor by averaging the electrical field over the whole particle surface (see Ref⁴ for more details). The results of the calculations are presented in Fig. 3. The dotted curves represent the Raman enhancement including the tip effect correction. We can see that, for cylindrical particles, the curve is slightly shifted to the

higher wavelengths (maximum close to 660 nm). This effect reproduces also the asymmetrical shape of the experimental curve. Thus, such a model provides a good approximation of the SERS experiments for cylindrical geometry.

For ellipsoidal particles, with or without the tip effect correction, the analytical model does not fit to the experimental points. Yet, the theoretical model can help us to explain the observations on ellipsoidal particles. If we do not take into account the tip effect, we obtain a curve with a maximum close to 650 nm and a shoulder at 675 nm. The tip effect being taken into consideration, the curve now exhibit a maximum at 675 nm and a shoulder around 650 nm. Thus, for ellipsoidal particles, two components to the Raman enhancement can be found on the theoretical curve: one at 650 nm and another at 675 nm. These two components correspond to the enhancement factor with, respectively, equivalent contribution of $f(\lambda_0)$ and $f(\lambda_R)$ and with prominence of $f(\lambda_R)$. Their relative intensity will depend on the tip effect. Indeed, from the shape of the curve, we can assess that the tip effect favor the re-radiation of Raman scattering by the nanoparticle. This observation can also give information on the cylindrical particle behavior. Indeed, the tip effect curve for cylindrical particle show an asymmetrical shape on the high wavelength side. This shape can be assigned to an increase of the relative intensity of the Raman signal re-radiation process. On the contrary, for cylindrical particles, the theoretical curve without tip effect is symmetrical with no contribution of the re-radiation process. In this way, in experimental cases, the two components observed at 650 and 700 nm on experimental curves are related to two contributions. The first one is the classical SERS enhancement factor (g) and is located at the average between λ_0 and λ_R whereas the second one is favored by the tip effect at the Raman wavelength λ_R .

The nanoparticles with ellipsoidal shape are largely more influenced by the tip effect than the cylinders. In

this case, the differences between cylinders and ellipsoids observed for the Raman enhancement can be assigned to the tip effect : the more this effect is enhanced, the more the re-radiation process is favored.

4. CONCLUSION

Our results support the fact that the optimization of SERS efficiency, relative to the LSPR, strongly depends on the shape of the metallic nanoparticles. Moreover, these experiments confirm that the maximum of Raman enhancement is obtained for a LSPR located between λ_0 and λ_R . However, the assumption that this enhancement should be maximum for a LSPR wavelength situated at halfway between λ_0 and λ_R is not verified for all particle shapes. This rule is satisfied by particles with a cylindrical shape, but fails to explain the position of the maximum of enhancement for ellipsoids. Actually, in the enhancement process, both parts of the enhancement factor, $f(\lambda_0)$ and $f(\lambda_R)$, have their contributions modified by the shape of the nanostructures. The process of Raman re-radiation seems to be all the more favored by the tip effect and then by elongated particles. For particles *which have a large aspect ratio (length/diameter)* such as ellipsoids, the nanoparticles play the role of nanoantenna for the Raman radiation and, as a consequence, the best enhancement is observed for LSPR close to λ_R .

Acknowledgments

The authors acknowledge the Conseil Régional de Champagne-Ardenne, the European Regional Development Fund and the European Social Funds for financial support.

- ¹ S. Nie and S. R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997).
- ² K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
- ³ M. Moskovits, *Review of Modern Physics* **57**, 783 (1985).
- ⁴ A. W. Wokaun (Academic Press, New York, 1984), vol. 38 of *Solid State Physics*, p. 223, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull Ed.
- ⁵ T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10549 (2000).
- ⁶ J. Grand, S. Kostchev, J. L. Bijeon, M. L. de la Chapelle, P. M. Adam, A. Rumyantseva, G. Léroncel, and P. Royer, *Synthetic Metals* **139**, 621 (2003).
- ⁷ C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7426 (2003).
- ⁸ P. Royer, J. L. Bijeon, J. P. Goudonnet, T. Inagaki, and E. T. Arakawa, *Surf. Sci.* **217**, 384 (1989).
- ⁹ W. Yang, J. Hulthen, G.-C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Chem. Phys.* **104**, 4313 (1996).
- ¹⁰ T. Itoh, K. Hashimoto, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2274 (2003).
- ¹¹ M. Meier and A. Wokaun, *Optics Lett.* **8**, 581 (1983).
- ¹² N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Phys. Rev. B* **65**, 75419 (2002).
- ¹³ N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3095 (2003).
- ¹⁴ The parameters for oblate particles are the following : height = 50 nm, diameter = 50 to 300 nm. For prolates : height = 50 nm, width = 50 nm and length = 50 to 300 nm. For oblate, the height has to be lower than the experimental one otherwise the LSPR will not be on the experimental range (550-800 nm).

GOLD 2006 PRESENTATION

Biological and Chemical Gold Nanosensors based on Localized Surface Plasmon Resonance

Grégory Barbillon, Jean-Louis Bijeon, Jérôme Plain, Marc Lamy de la Chapelle, Pierre-Michel Adam and Pascal Royer

Institut Charles Delaunay-Université de Technologie de Troyes, CNRS FRE 2848-Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO), 12 rue Marie Curie BP2060, 10010 Troyes Cédex, France
E-mail: bijeon@utt.fr
Tél: 33 3 25 71 56 62, Fax: 33 3 25 71 84 56

Abstract

In this paper, we discuss the performances of gold nanosensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) designed by Electron Beam Lithography (EBL) in the context of biological and chemical sensing. We demonstrate the sensitivity of our gold nanosensors by studying the influence of the concentration of 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) on the shift of LSPR wavelength. Additionally, to study the selectivity of our nanosensors, the system Biotin/Streptavidin was used to detect very weak concentration of biomolecules. These results represent new steps for applications in chemical research and medical diagnostics.

Keywords

Localized surface plasmon resonance, nanosensor, MUA, streptavidin

1 Introduction

Advancements in nanotechnology due to a better knowledge of chemical and physical properties of materials enable new developments of biological and chemical nanosensors. The improved chemosensors (1-6) and biosensors (7-11) are based on the extraordinary optical properties of noble metal nanoparticles. Indeed, the LSPR nanosensors induce the small local refractive index changes at the surface of metallic nanoparticles (5,12). The nanosensors based on LSPR spectroscopy operate in a manner totally analogous to propagating surface plasmon resonance (SPR) sensors. That is by transducing small changes in the refractive index near the metallic surface into a measurable wavelength shift response. Variations of the reflectivity as a function of the angle of incidence in SPR and extinction peaks in LSPR are related to the same physical phenomena, collective oscillation of electrons in the metal. The minimum of reflection corresponds to a maximum of absorption. The response of LSPR and SPR sensors can be described by the following formula (12,13):

$$\Delta\lambda_{\max} = m\Delta n \left[1 - \exp\left(-\frac{2d}{l_d}\right) \right] \quad (1)$$

where $\Delta\lambda_{\max}$ is the wavelength shift, m is the refractive index sensitivity, Δn is the change in refractive index induced by an adsorbate, d is the effective adsorbate layer thickness and l_d is the characteristic evanescent electromagnetic field decay length. This equation can be applied for both SPR and LSPR, because they are intrinsically related to the same physical phenomena, the only differences are the propagating length of the surface plasmon, which is of 10 μm order for the SPR and only about 10 nm order for LSPR, and the decay length which is much smaller for LSPR than for SPR. This model assumes a single exponential decay of the electromagnetic field normal to the planar surface, which is a simplification for the electromagnetic fields associated with metallic nanoparticles. This simplified model enables us to optimize the response of our LSPR nanosensors. The m factor for SPR sensors is about $2 \times 10^6 \text{ nm/RIU}$ (13) (Refractive Index Units) and is about $2 \times 10^2 \text{ nm/RIU}$ (14) for LSPR sensors, this difference is largely compensated by the very low decay length offered by LSPR gold nanoparticle. Indeed this decay length is around 200-300 nm (14) for SPR sensors whereas is few nanometers (14) for LSPR nanosensors (for our Au nanoparticles $l_d = 15 \text{ nm}$). This decay length depends on the size, shape, and composition of the nanoparticles and gives rise to the large sensitivity of the LSPR nanosensor. This low decay length permits to detect a very thin layer of adsorbate molecules. Even if the sensitivity of the SPR sensors is slightly better than that of LSPR nanosensors, a direct comparison is not evident because of the different mechanisms that give rise to their respective sensitivity gains. Nevertheless some advantages of LSPR nanosensors could be mentioned. The LSPR nanosensors do not require a temperature control compared to SPR since the large refractive index sensitivity of SPR induces a strong dependence on the environmental temperature. No

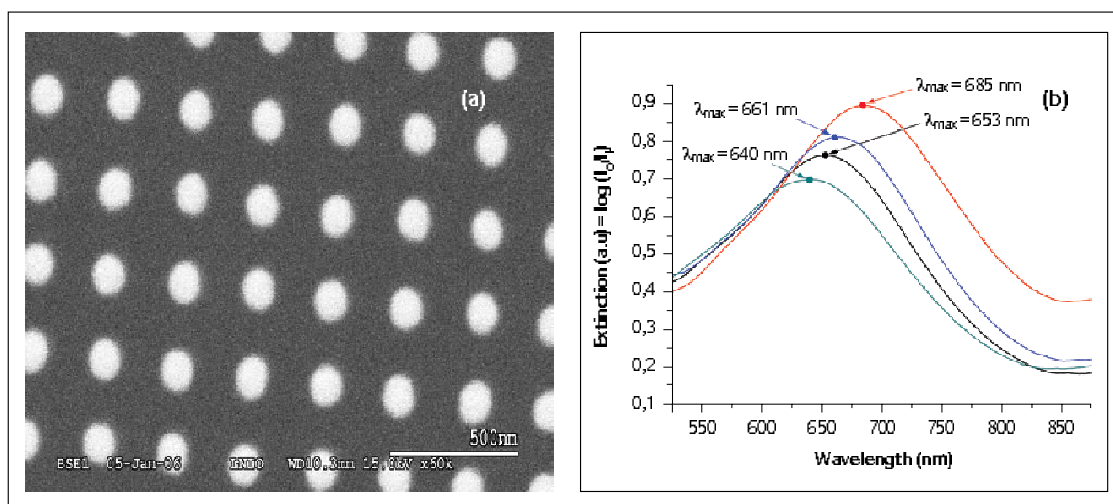


Figure 1
(a) SEM image of Au nanoparticles and (b) example of obtained extinction spectra after each functionalization step (Au +MUA+biotin+SA)

specific angular conditions of excitation are required for LSPR, no needs of prism coupler-based, grating coupler-based or optical waveguide. In practice SPR sensors require at least 10x10 μm² area for sensing experiment, whereas for LSPR sensing the probed zone can be minimized to a large number of individual sensing elements up to a single nanoparticle using confocal or near-field measurement techniques. Finally the extinction spectroscopy does not need a complex device; a UV-visible microspectrometer can be efficient enough to get the spectra.

In this paper, the sensitivity of Au nanoparticles to their dielectric environment will be studied for the detection of MUA and Streptavidin. Additionally, the selectivity of our system is studied while varying the concentration of Streptavidin in the system Biotin/Streptavidin.

2 Experimental methods

Metallic nanoparticles preparation

We use the Electron Beam Lithography (EBL) for the fabrication of these nanosensors. The EBL system permits to control with high precision the shape, the size, but also the distance between the nanoparticles and consequently to tune LSP resonance of metallic nanoparticles arrays (15-17) on the whole visible range. Thus we can choose the spectral band which appears to be the most sensitive to the adsorption of chemical and biological molecules. The obtained metallic nanocylinders have in plane diameters of 100 nm and a 200 nm fixed interparticle distance as determined by SEM, see figure 1(a) and out of plane mean heights of 50 nm as checked by Atomic Force Microscopy (AFM). The interparticle distance is large enough to avoid an electromagnetic coupling between the particle and each particle can be considered as individual (16).

Optical characterisation

Visible extinction spectra were measured using a Jobin Yvon micro-Raman Spectrometer (Labram) in standard transmission geometry with unpolarized white light. The transmitted light is collected by an objective (x10; N.A = 0.25) on a real area of 30x30 μm². The extinction spectra were used to determine the position of the localized surface plasmon resonance and its shift after adsorption of molecules. All measurements were collected in air and to prevent atmospheric contamination, they have been performed on freshly prepared samples.

Materials

11-Mercaptoundecanoic acid (MUA), Streptavidin (SA), Biotin ethylenediamine, 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) Carbodiimide hydrochloride (EDC), 10mM and 20mM phosphate buffered saline (PBS) were purchased from Sigma-Aldrich.

3 Results and discussion

The Au/MUA and Biotin/SA systems which we used will illustrate the properties of our LSPR nanosensors. We can simply model the systems curves by the following formula (12)

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\max} \left(\frac{K_{a,part} [Analyte]}{1 + K_{a,part} [Analyte]} \right) \quad (2)$$

where $\Delta\lambda$ is the nanosensor response for a given MUA or SA concentration, $\Delta\lambda_{\max}$ (in our case 32.8 nm for MUA and 28 nm for SA) is the maximum response of studied system and $K_{a,part}$ is the surface confined binding constant of the same system and [Analyte] is the concentration of MUA or SA.

The binding between MUA and Au

The samples were prepared by immersion in a given concentration of MUA in ethanol at room temperature for 24 hours. The LSPR $\lambda_{\max}$ shift, $\Delta\lambda$, versus the [MUA] concentration

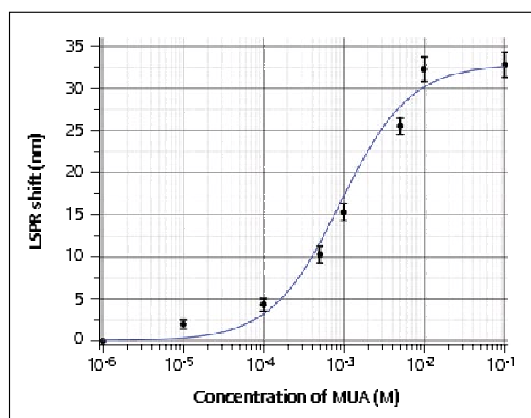


Figure 2

The specific binding of MUA to an Au nanosensor is shown in the response curve. The solid line is the calculated value of the nanosensor response from equation (2)

response curve was measured over the range $10^{-6} \text{ M} < [\text{MUA}] < 10^{-1} \text{ M}$ (figure (2)). Each data point is an average resulting from the analysis of eight identical samples under the same conditions. According to figure 2, the limit of detection (LOD) is $10 \mu\text{M}$ for MUA. From the binding curve, we can calculate the surface-confined binding constant $K_{\text{a, surf}}$ and we obtained $(1.1 \pm 0.2) 10^3 \text{ M}^{-1}$ for 11-mercaptoundecanoic acid. This value is directly correlated to an important characteristic of the system: the limit of detection (LOD). It means that the larger the binding constant $K_{\text{a, surf}}$ is the weaker the LOD becomes and inversely. From equation (1), we can obtain the total number of molecules of MUA on real probed zone ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$). At the LOD, it corresponds to 1.13×10^6 molecules ($1.88 \times 10^{-6} \text{ mol}$) corresponding to a density of 11300 MUA molecules per nanoparticle. We have then a very sensitive system of detection, even if the MUA is a small molecule (218 AMU: Atomic Mass Units). Consequently we can get a much better LOD for larger molecules as it will be shown in the next section.

Monitoring the specific binding of Streptavidin to Biotin

This Biotin/SA system was selected for its high binding affinity ($K_{\text{a}} \sim 10^{13} \text{ M}^{-1}$) and will serve as a very good model for the LSPR nanosensor. The Streptavidin is a tetrameric protein and can bind to four biotinylated molecules (antibodies, nucleic acids, etc.) by modifying very little their biological activity. The LSPR nanosensors are prepared for biosensing events in the following way. The Au nanocylinders are first functionalized with MUA (1 mM) in ethanol during 24 hours. Next, biotin was covalently attached to the carboxylate groups via incubation in a 1:1 ratio of EDC:biotin (concentration of biotin: 1 mM) in 10 mM PBS during 3 hours. To finish, the samples were incubated in a given concentration of SA in PBS for 3 hours. We rinsed with much attention our samples with 10 mM and 20 mM PBS after biotinylation and detection of SA to remove the non-specifically bound materials.

For the monitoring of the specific binding between the

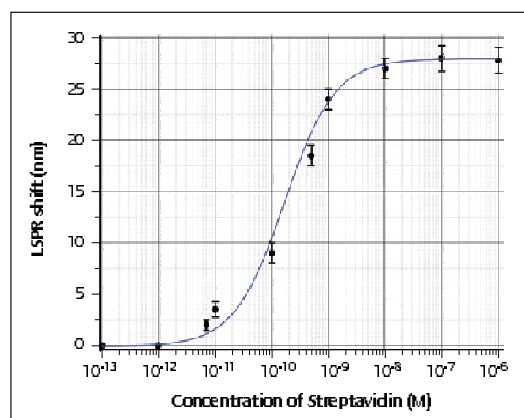


Figure 3

The specific binding of SA to biotin is shown in the response curve. The solid line is the calculated value of the nanosensor response from equation (2)

biotin and the SA, we varied the concentration of SA between 10^{13} M and 10^6 M and we measured respectively the shift of LSPR wavelength after adsorption of SA (figure 3). We found the LOD of this system which is 7 pM. As previously we also calculated the $K_{\text{a, surf}}$ value and we obtained $(6.1 \pm 0.3) 10^9 \text{ M}^{-1}$ for the Biotin/SA system.

We can calculate the number of molecules of SA. From equation (1), we first deduced by a simple calculation (18) the number of molecules of MUA per nanoparticle and we found 30000 molecules (for 1 mM of MUA concentration). Then the effectiveness (19) of the binding Biotin/MUA is about 1-5% that gives us 300-1500 biotin sites per nanoparticle, this number is determined by the yield of the EDC coupling reaction. Thus we can estimate at the LOD the smallest number of molecules of SA per nanoparticle which is 75 (1 SA for 4 Biotin) corresponding to $1.25 \times 10^{-22} \text{ mol}$. Moreover we can estimate the total number of probed molecules of SA to be 7.5×10^6 (probed zone: $30 \times 30 \mu\text{m}^2$).

4 Conclusions

Our results suggest that Au nanocylinder sensors could be used, in the near future, for the detection of a wide variety of chemical and biological molecules.

In this study, we report the use of Au nanoparticles, fabricated using EBL, as nanosensors to probe the interaction between Au and MUA in solution, and the binding between Biotin and Streptavidin. The maximum LSPR wavelength shifts observed for MUA and SA were respectively $\Delta\lambda_{\text{max}} = 32.8 \text{ nm}$ and 28 nm . We noted that the surface binding affinity is $(1.1 \pm 0.2) 10^3 \text{ M}^{-1}$ for the binding of MUA to Au nanoparticles and $(6.1 \pm 0.3) 10^9 \text{ M}^{-1}$ for the binding between Biotin and Streptavidin. Also, the limit of detection for the nanosensor was determined to be $1.88 \times 10^{-6} \text{ mol}$ for MUA and $1.25 \times 10^{-22} \text{ mol}$ for SA, corresponding to a density of respectively 11300 MUA and 75 SA per nanoparticle. The total number of probed molecules is

1.13x10⁸ for MJA and 7.5x10⁵ for SA, with a probed zone of 30x30 μm².

Although the results presented in this work are far from conclusive, the advantages of LSPR-based sensors discussed in the introduction open the possibilities of further developments in a wide range of chemical and medical applications.

Acknowledgements

G. Barbillon acknowledges support in part by Conseil Général de l'Aube (district grant) and the European Social Fund for Ph-D research.

About the authors



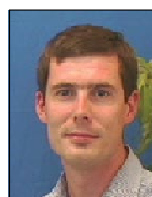
Grégory Barbillon completed his PhD in Physics (2007) at the University of Technology of Troyes under the supervision of Prof. J.-L. Bijeon. Then he was awarded a post-doc position at the University of Lyon. In recent years, his interest were focused on plasmonics, the fabrication and the study of biological and chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance, the scanning near-field optical microscopy and the luminescence of nanoparticles.



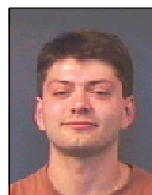
Jean-Louis Bijeon is associate professor at University of Technology of Troyes, he is the Head of the Physics, Materials and Nanotechnology department. He got his PhD from University of Burgundy (France) and from Oak Ridge National Laboratory (USA) in 1989 on Surface Enhanced Raman Scattering and its relations with the Localized Surface Plasmon Resonance on submicronic metallic particles. He was the R&D project manager, in scanning tunnelling microscopy and photon scanning tunnelling microscopy at SPIRAL R&D a French private company, from January 1990 to February 1994. Now its research themes inside the Nanotechnology and Optical Instrumentation Laboratory at UTT, are near-field optics and related fields involving surface plasmon resonance in metallic nanoparticles, and plasmonics. Another field of its activities is the expertise in atomic force microscopy.



Jérôme Plain graduated in Physics (1998) and completed his PhD (européus doctor) in Physics (2001) at the Université of Poitiers and the Autonomous University of Barcelona. He is now assistant professor of physics at the University of Technology of Troyes. In recent years, his interests were mainly focused on metal nanostructures and their applications.



Marc Lamy de la Chapelle got is PhD in 1998 on the Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Since 2001, he was assistant professor at the University of Technology of Troyes. He is specialized in the vibrational spectroscopies and more especially on the Surface Enhanced Raman Scattering. He was recently promoted Professor at the University of Paris 13 working on the application of SERS to the characterisation of biological structures.



Pierre-Michel Adam has obtained his PhD thesis in January 95 at the University of Burgundy (France). In January 95, Pierre Michel Adam has joined the University of Technology of Troyes as an assistant professor and has been appointed professor since february 2003. His fields of research are near-field microscopy and spectroscopy (fluorescence, absorption), surface plasmons, surface enhanced Raman scattering.



Pascal Royer is a full Professor in Physics at the University of Technology of Troyes (UTT). He has a background in physics and particularly in optics/optoelectronics, graduated in Dijon (PhD) and Grenoble (HDR). He is the Director of the Nanotechnology and Optical Instrumentation Laboratory he founded at UTT in 1994. These scientific investigations concern the study of physical/chemical properties of nanostructures by near field optical microscopy and spectroscopy so as the development of related instrumentation and the understanding of physical phenomena involved at this scale. He has also always been involved in plasmonics.

References

1. U. Kreibig, M. Gartz and A. Hilger, *Ber. Bunsen-Ges.*, 1997, 101, pp. 1593-1604
2. G. Kalyuzhny, A. Vaskevick, G. Ashkenasy and A. Shanzer, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, pp. 8238-8244
3. M. Saneekata and I. Suzuka, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **323**, pp. 98-104.
4. G. Kalyuzhny, M. A. Schneeweiss, A. Shanzer, A. Vaskevick and I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, pp. 3177-3178
5. M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, pp. 1471-1482
6. A. Henglein and D. Meisel, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, pp. 8364-8366
7. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic and J. J. Storhoff, *Nature*, 1996, **382**, pp. 607-609
8. H. Takei, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1998, **3515**, pp. 278-283
9. S. Connolly, S. Cobbe and D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, pp. 2222-2226

Annexe E. Principales publications : De l'optique de champ proche vers la nanospectroscopie

- 10 C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, pp. 5599-5611
- 11 R. Elghariani, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger and C. A. Mirkin, *Science*, 1997, **227**, pp. 1078-1080
- 12 J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, pp. 1772-1780
- 13 L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, S. S. Yee, *Langmuir* 1998, **14**, 5636-5648
- 14 D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks and R. P. Van Duyne, *IEE Proc.-Nanobioelectron.*, February 2005, Vol. 152, No. 1
- 15 J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer, *Phys. Rev. B*, 2005, (**72**), 033407
- 16 J. Grand, S. Kostcheev, J.-L. Bijeon, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, A. Rumyantseva, G. Lérondel, P. Royer, *Synth. Met.*, 2003, **139**(3), 621-4
- 17 L. Zhao, K. L. Kelly and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7343
- 18 F. Schreiber, *Progress in Surface Science* 2000, **65**, pp. 151-256
- 19 G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*, 1996

Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle

G. BARBILLON, J.-L. BIJEON, J.-S. BOUILLARD, J. PLAIN,
M. LAMY De La CHAPELLE, P.-M. ADAM AND P. ROYER
*Institut Charles Delaunay CNRS FRE 2848, Université de Technologie de Troyes, Laboratoire de
Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNI/O), 12 rue Marie Curie BP 2060, 10010 Troyes
Cédex, France*

Key words. Localized Surface Plasmon Resonance, nanosensor, SNOM, streptavidin.

Summary

In this paper, we study the performances of nanosensors based on Localized Surface Plasmon Resonance in the context of biological sensing. We demonstrate the sensitivity and the selectivity of our designed nanosensors by studying the influence of the concentration of Streptavidin on the shift of Localized Surface Plasmon Resonance wavelength. In addition, to study the detection of biomolecules on a single Au nanoparticle, we used a Scanning Near-field Optical Microscope. These results represent new steps for applications in biological research and medical diagnostics.

Introduction

In the last few years, the applications of nanotechnology have raised the interest of different research groups, particularly in the domain of optical near field and physics, chemistry of materials. Consequently, several kinds of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) nanosensors have been developed. The novel metal nanoparticles have extraordinary optical properties (Grand *et al.*, 2006), which form the basis of chemosensors (Kreibig *et al.*, 1997; Henglein *et al.*, 1998; Kalyuzhny *et al.*, 2000; Sanekata *et al.*, 2000; Kalyuzhny *et al.*, 2001; Malinsky *et al.*, 2001) and biosensors (Mirkin *et al.*, 1996; Elghanian *et al.*, 1997; Takei, 1998; Connolly *et al.*, 2001; Haynes *et al.*, 2001). Moreover, these LSPR nanosensors utilize the small local refractive index changes at the surface of metallic nanoparticles. These refractive index changes result in a shift of the LSPR wavelength (Malinsky *et al.*, 2001;

Riboh *et al.*, 2003). Using a model of the Campbell group (Jung *et al.*, 1998), the response of these LSPR nanosensors is given by

$$\Delta\lambda_{\max} = m\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d}{l_d}\right) \right], \quad (1)$$

where $\Delta\lambda_{\max}$ is the wavelength shift, m is the refractive index sensitivity, Δn is the change in refractive index induced by an adsorbate, d is the effective adsorbate layer thickness and l_d is the characteristic evanescent electromagnetic field decay length. This model assumes a single exponential decay of the electromagnetic field normal to the planar surface, which is a simplification for the electromagnetic fields associated with metallic nanoparticles. This simplified model enables us to optimize the response of our LSPR nanosensors. The refractive index sensitivity (Jung *et al.*, 1998) for SPR sensors is about 2×10^6 nm RIU⁻¹ (refractive index unit) and is about 2×10^2 nm RIU⁻¹ for LSPR sensors (Stuart *et al.*, 2005). The decay length l_d is about 200–300 nm (Stuart *et al.*, 2005) for SPR sensors, while for LSPR sensors it is in the range of a few nanometers (Stuart *et al.*, 2005) (for our Au nanoparticles $l_d = 15$ nm, and for our Ag nanoparticles $l_d = 6$ nm) and depends on the size, shape and composition of the nanoparticles. The small decay length gives rise to a large sensitivity of the LSPR nanosensor. Contrary to the SPR, the LSPR nanosensor does not require temperature control owing to its comparatively lower refractive index sensitivity.

In this paper, we only focus on the biological nanosensors. We first compare the results obtained on the detection of streptavidin (SA) on Ag and Au nanoparticles. Then, we study the detection of molecules of SA on a single Au nanoparticle.

Correspondence to: J.-L. Bijeon. Tel: 33 3 25 71 56 62; fax: 33 3 25 71 84 56;
e-mail: bijeon@utt.fr

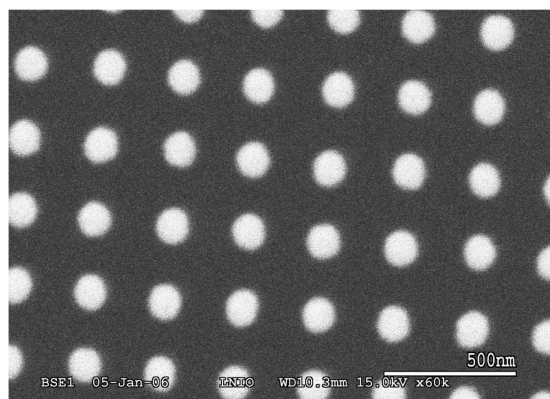


Fig. 1. SEM image of Au nanoparticles.

Experimental methods

Metallic nanoparticles preparation

For the elaboration of these nanosensors, we use electron beam lithography (EBL) (Fig. 1). This technique enables us to control with high precision not only the shape and the size but also the distance between the nanoparticles (Grand *et al.*, 2006). Consequently, we tune the LSP resonance of metallic nanoparticles arrays (Zhao *et al.*, 2003; Grand *et al.*, 2005) on the whole visible range. Thus, we can choose the spectral band that appears to be the most sensitive to the adsorption of biological molecules. The Au and Ag nanocylinders have diameters of 100 nm, as measured by scanning electron microscopy (SEM) and mean heights of 50 nm as checked by atomic force microscopy (AFM).

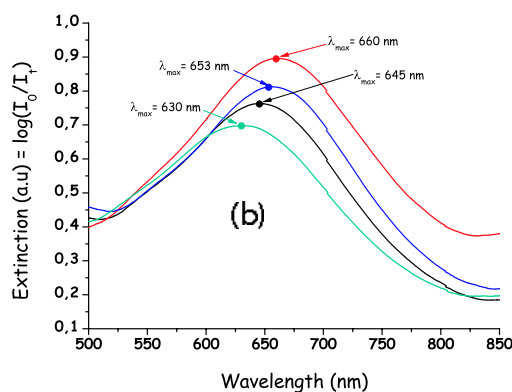
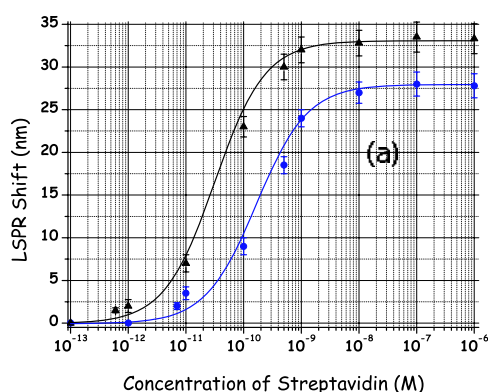


Fig. 2. (a) The specific binding of SA to biotin is shown in the response curves, black triangle (Ag) and blue circle (Au). The solid lines are the calculated values of the nanosensor response. (b) Bare nanoparticles extinction spectra after each functionalization obtained for gold nanoparticles: (cyan) Au, $\lambda_{\max} = 630$ nm; functionalization (black) with MUA, $\lambda_{\max} = 645$ nm; after incubation in biotin solution (blue), $\lambda_{\max} = 653$ nm; and after incubation in SA solution (red), $\lambda_{\max} = 660$ nm.

Optical characterization

Visible extinction spectra are measured using a Jobin Yvon micro-Raman spectrometer (Labram) in standard transmission geometry with unpolarized white light. The transmitted light is collected by an objective ($\times 10$; NA = 0.25) on a real area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. The extinction spectra are used to determine the position of the LSPR and its shift after adsorption of molecules. All measurements are collected in air (see Fig. 2b).

Materials

11-Mercaptoundecanoic acid (MUA), streptavidin, biotin ethylenediamine, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC), and 10 mM and 20 mM phosphate buffered saline (PBS) were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France).

Results and discussion

Monitoring the specific binding of streptavidin to biotin

The biotin/SA system is selected for its high binding affinity ($K_a \sim 10^{13} \text{M}^{-1}$) and will illustrate the properties of our LSPR nanosensors. SA is a tetrameric protein and can bind to four biotinylated molecules (antibodies, nucleic acids, etc.) by modifying very slightly their biological activity. For biosensing events, the Ag and Au nanocylinders are first functionalized with MUA (1 mM) in ethanol for 24 h. Next, biotin is covalently attached to the carboxylate groups via incubation in a 1:1 ratio of EDC to biotin (concentration of biotin: 1 mM) in 10 mM PBS for 3 h. Finally, the samples are incubated in a given concentration of SA in PBS for 3 h. After the steps of biotinylation and detection of SA, we rinse thoroughly

our samples with 10 and 20 mM PBS to withdraw the nonspecifically bound materials. The study of the shift of LSPR wavelength according to the concentration of SA is carried out between 10^{-13} and 10^{-6} M (Fig. 2). Each point is an average resulting from the analysis of eight identical samples under the same conditions. The limits of detection (LOD) of this system are found to be 7 pM on Au nanoparticles (blue points) and 600 fM on Ag nanoparticles (black triangles). We can simply model the system curves by the following formula (Riboh *et al.*, 2003):

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\max} \left(\frac{K_{a,\text{surf}}[\text{Analyte}]}{(1 + K_{a,\text{surf}}[\text{Analyte}])} \right), \quad (2)$$

where $\Delta\lambda$ is the nanosensor response for a given SA concentration, $\Delta\lambda_{\max}$ (in our case 28 nm for Au and 33.5 nm for Ag) is the maximum response of the studied system and $K_{a,\text{surf}}$ is the surface confined binding constant of the same system and $[\text{Analyte}]$ is the concentration of SA.

From the response curves (Fig. 2a), we calculate the $K_{a,\text{surf}}$ values and we obtain $(6.1 \pm 0.3)10^9 \text{ M}^{-1}$ for the biotin/SA system on Au nanoparticles and $(3.2 \pm 0.2)10^{10} \text{ M}^{-1}$ on Ag nanoparticles. These values are directly related to the limit of detection deducing from Eq. 2: the larger the binding constant $K_{a,\text{surf}}$, the more the LOD becomes weak and vice versa. From these results, we can conclude that the silver nanoparticles are more sensitive than the gold nanoparticles. This is due to the evanescent electromagnetic field decay length of silver particles ($l_d = 6 \text{ nm}$), which is weaker than that of the gold particles ($l_d = 15 \text{ nm}$). We can estimate the number of molecules of SA per metallic nanoparticle. From Eq. 1, we can first calculate (Schreiber, 2000) the number of MUA molecules per nanoparticle. For gold nanoparticles, we obtain 30000 molecules of MUA and 26300 for silver nanoparticles. The effectiveness (Hermanson, 1996) of the binding biotin/MUA is about 1–5%, which gives, respectively, 300–1500 biotin sites per Au nanoparticle and 263–1315 biotin sites per Ag nanoparticle, these numbers being determined by the yield of the 1-(ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide) EDC

coupling reaction. Thus we estimate, respectively, at the LOD the smallest number of molecules of SA per Au and Ag nanoparticle equal to 75 corresponding to $1.25 \cdot 10^{-24} \text{ M}$ for Au and for Ag equal to 66 corresponding to $1.10 \cdot 10^{-24} \text{ M}$.

Detection of biomolecules on a single nanoparticle

To detect these biological molecules, we use a scanning near-field optical microscope (SNOM) in a reflexion configuration (Fig. 3a). The source of excitation is a He-Ne laser (632.8 nm) that is injected into a multi-mode optical fibre of core diameter 9 μm . At the end of this fibre is a polymer aluminized tip of radius of curvature 200 nm and a 200-nm aperture (Bachelot *et al.*, 2001; Hocime *et al.*, 2002) (Fig. 3b). This tip is glued on a tuning-fork arm that has a frequency of resonance of 32.7 kHz. The tuning fork is used in shear-force mode at a constant height above the sample. Because of the size of the tip and the inter-particle distance, the topography image shows no contrast; consequently only SNOM images are presented. Next, we collect the scattered light by the sample with a microscope objective ($\times 50$; NA = 0.42). The scattered light then arrives to a beam splitter (40:60) that directs a certain amount of the light towards a microscope objective ($\times 4$; NA = 0.12, 60%) whereas the remaining light is directed towards a CCD camera (40%), which is used to visualize the sample. The light coming from the objective ($\times 4$) is injected into a multi-mode optical fibre of core diameter 100 μm . Finally, the injected light is detected by a photomultiplier, and then the signal is sent towards a computer, which enables us to have the optical images. The SNOM is capable of analyzing a single Au nanoparticle. The principle of this detection scheme is to obtain an optical image of the nanoparticle and to calculate the optical contrast after each step of functionalization. Then, we observe the presence or not of the biomolecules by the difference in optical contrast in each image.

The formula of the optical contrast is as follows:

$$\gamma = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{A_{\max} + A_{\min}}, \quad (3)$$

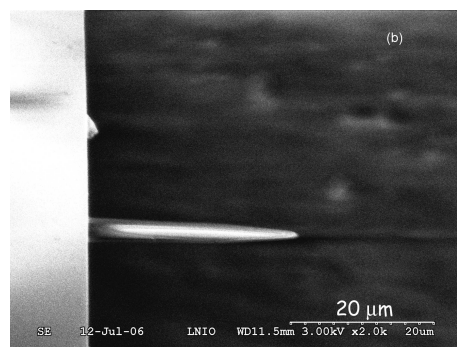
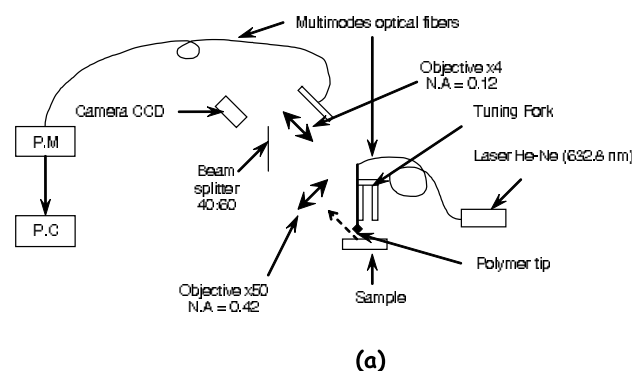


Fig. 3. (a) SNOM assembly and (b) SEM image of used polymer tip.

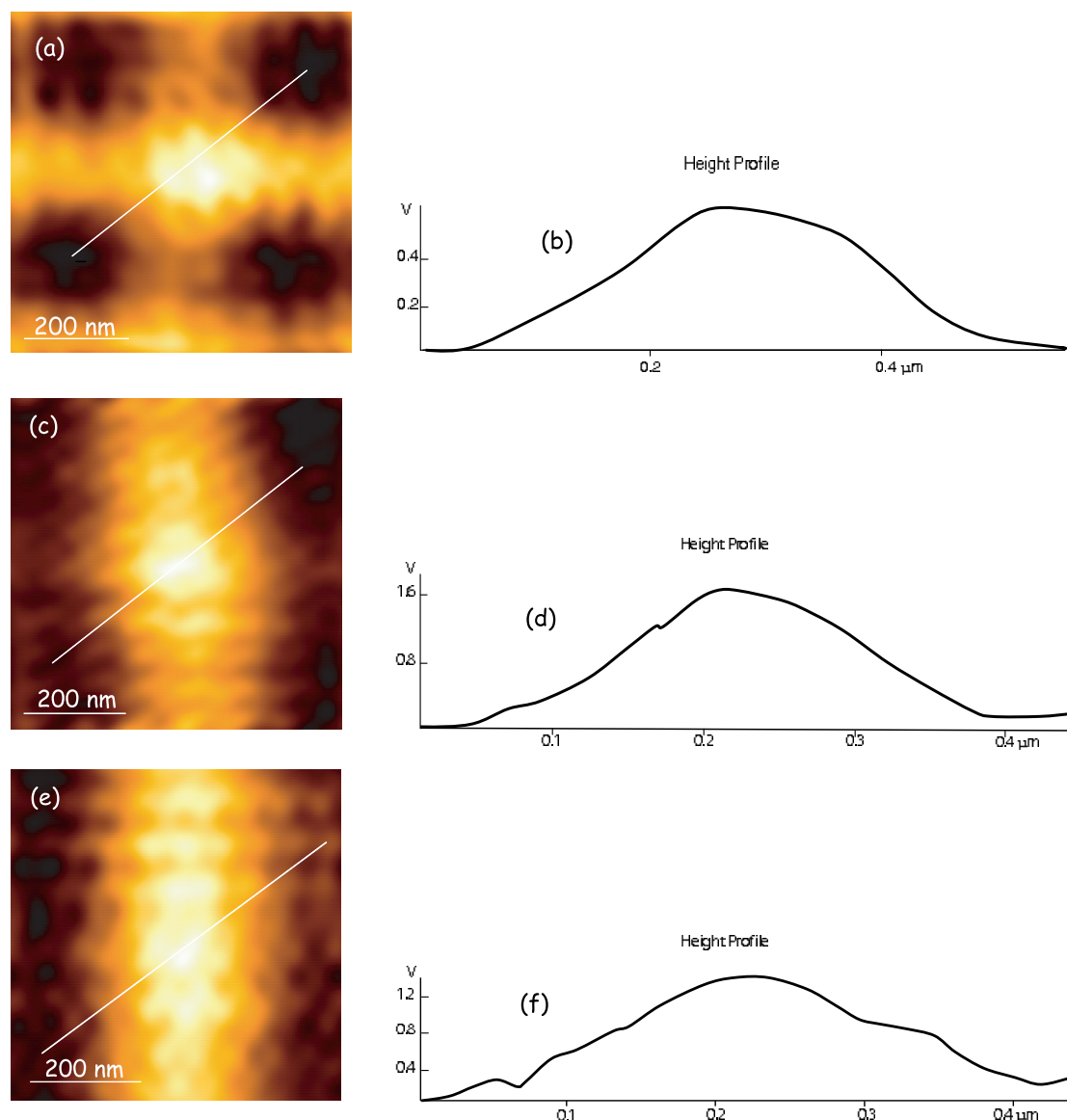


Fig. 4. (a) SNOM image of Au particle, (b) height profile of Au particle, (c) SNOM image after the functionalization with MUA + biotin on Au particle, (d) height profile of Au particle functionalized with MUA + biotin, (e) SNOM image after the functionalization with SA on Au particle functionalized with MUA + biotin and (f) height profile of Au particle functionalized with MUA + biotin + SA.

where γ is the value of optical contrast and $A_{\max}$ and $A_{\min}$ are the average values of the intensity read on the profile of the optical image. For each image, $A_{\max}$ is the result of averaging of 40 points taken equally from both sides of the maximum intensity. $A_{\min}$ is the result of averaging of 40 points taken from the left and the right of the profile curve and starting, respectively, from the first and the last point of the profile

towards the centre of the curve. To obtain these optical images, we have tuned the LSPR of our Au nanoparticles array on the He-Ne laser (632.8 nm) wavelength of excitation. This choice leads us to be closer to the maximum of scattering of the Au nanoparticle. We present the three optical images obtained after each step of the functionalization (Fig 4 (a-c)). All these images are obtained under the same conditions.

For the first image (Au), we obtain an optical contrast of 0.91 ($A_{\max} = 0.553$ V and $A_{\min} = 0.025$ V). Next, after adsorption of MUA and biotin, we find $\gamma_{\text{Au+MUA+biotin}} = 0.85$ ($A_{\max} = 1.531$ V and $A_{\min} = 0.121$ V), and finally after adsorption of SA we have $\gamma_{\text{Au+MUA+biotin+SA}} = 0.79$ ($A_{\max} = 1.350$ V and $A_{\min} = 0.156$ V). These contrast values are verified on several individual particles, and always give the same results. Thus we have a good reproducibility of measurements. In the optical images of Fig. 4, we observe a reduction of optical contrast at each step of functionalization. This reduction is due to the diminution of the Au nanoparticle near-field scattering at the excitation wavelength (632.8 nm). Indeed in Fig. 2, we observe that the maximum of scattering of Au nanoparticles is shifted towards the higher wavelengths after adsorption of biomolecules. We can then conclude that a single nanoparticle can be considered as a nanobiosensor. As done previously, we can estimate the number of biotin sites, equal to 525, and the number of SA, equal to 131 molecules corresponding to $2.18 \cdot 10^{-24}$ M, on a single Au nanoparticle.

Conclusions

In this study, we report the use of Au and Ag nanocylinders fabricated using EBL as a nanosensor that probes the binding between biotin and streptavidin. The maximum LSPR wavelength shifts ($\Delta\lambda_{\max}$) observed for SA were, respectively, 2.8 nm for Au nanoparticles and 3.5 nm for Ag nanoparticles. We note that the surface binding affinity is of $3.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ for the biotin/SA system on Ag nanoparticles and $6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ on Au nanoparticles. Then, the limits of detection are determined to be 7 pM (Au particles) and 600 fM (Ag particles) for SA. Finally, we can consider a metallic nanoparticle as an individual nanosensor, which is analyzed here with a SNOM. We observe a reduction in optical contrast after each step of functionalization. With this assembly, our goal is to observe the localized surface plasmon resonance shift on a single metallic nanoparticle excited by a white light continuum. These first results indicated that the LSPR nanosensor developed here is expected to demonstrate a wide range of biological and medical applications. In the near future, a single Au or Ag nanoparticle could be used for the detection of a wide variety of chemical and biological molecules.

Acknowledgements

G. Barbillon acknowledges support in part by Conseil Général de l'Aube (district grant) and the European Social Fund for Ph-D Research.

References

- Bachelot, R., Bcoffet, C., Deloel, D., Royer, P. & Lounnot, D.-J. (2001) *Appl. Opt.* **40**, 5860–5871.
- Connolly, S., Cobbe, S. & Fitzmaurice, D. (2001) Effects of ligand-receptor geometry and stoichiometry on protein-induced aggregation of biotin-modified colloidal. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2222–2226.
- Elghianian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Letsinger, R.L. & Mirkin, C.A. (1997) *Science* **227**, 1078–1080.
- Grand, J., Adam, P.-M., Grimault, A.-S., et al. (2006) Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles: Experiments and Theory. *Plasmonics*, pp. 135–140.
- Grand, J., Lamy de la Chapelle, M., Bijeon, J.-L., Adam, P.-M., Vial, A. & Royer, P. (2005) Role of localized surface plasmon in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays. *Phys. Rev. B* **72**, 033407.
- Haynes, C.L. & Van Duyne, R.P. (2001) Nanosphere Lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5599–5611.
- Henglein, A. & Meisel, D. (1998) Spectrophotometric observation of the adsorption of organosulfur compounds on colloidal silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **102**, 8364–8366.
- Hermanson, G.T. (1996) *Bioconjugate Techniques*, Elsevier Science, USA.
- Hocine, M., Bachelot, R., Bcoffet, C., Pressengeas, N., Royer, P. & Kugel, G. (2002) End-of-fiber polymer tip: manufacturing and modeling. *Synthetic Metals* **127**, 313–318.
- Jung, L.S., Campbell, C.T., Chinowsky, T.M., Mar, M.N. & Yee, S.S. (1998) Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films. *Langmuir* **14**, 5636–5648.
- Kalyuzhny, G., Schneeweiss, M.A., Shanzer, A., Vaskevich, A. & Rubinstein, I. (2001) Mie Resonances. Sensors for physical and chemical cluster interface properties. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3177–3178.
- Kalyuzhny, G., Vaskevich, A., Ashkenazy, G. & Shanzer, A. (2000) UV/Vis Spectroscopy of Metalloporphyrin and Metallophthalocyanin Monolayers self-assembled on ultrathin gold films. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8238–8244.
- Kreibitz, U., Gartz, M. & Hilger, A. (1997) Mie Resonances. Sensors for physical and chemical cluster interface properties. *Ber. Bunsen-Ges.* **101**, 1593–1604.
- Malinsky, M.D., Kelly, K.L., Schatz, G.C. & Van Duyne, R.P. (2001) Chaim length dependence and sensing capabilities of the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles chemically modified with alkanethiol self-assembled monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1471–1482.
- Mirkin, C.A., Letsinger, R.L., Mucic, R.C. & Storhoff, J.J. (1996) A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **382**, 607–609.
- Riboh, J.C., Haes, A.J., McFarland, A.D., Yonzon, C.R. & Van Duyne, R.P. (2003) A nanoscale optical biosensor: Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticles adhesion. *J. Phys. Chem. B* **107**, 1772–1780.
- Sanekata, M. & Suzuki, I. (2000) Physical and chemical interface effects on Mie plasmon absorption of sodium nanoclusters passivated with CH₃(4-n) Cl (n) (n = 1–4) molecules. *Chem. Phys. Lett.* **323**, 98–104.
- Schreiber, R. (2000) Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151–256.
- Stuart, D.A., Haes, A.J., Yonzon, C.R., Hicks, B.M. & Van Duyne, R.P. (2005) Biological Applications of localised surface plasmonic phenomena. *IEE Proc.-Nanobiotechnol.* **152**(1).
- Takei, H. (1998) Biological sensor based on localized surface plasmon associated with surface-bound Au/polystyrene composite microparticles. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **3515**, 278–283.
- Zhao, L., Kelly, K.L. & Schatz, G.C. (2003) The extinction spectra of silver nanoparticles arrays: Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7343.



Available online at www.sciencedirect.com



Surface Science 601 (2007) 5057–5061



www.elsevier.com/locate/susc

Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance

G. Barbillon, J.-L. Bijeon ^{*}, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, P. Royer

Institut Charles Delaunay, Université de Technologie de Troyes CNRS FRE 2848, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, 12 rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes Cedex, France

Received 8 June 2007; accepted for publication 1 September 2007
Available online 12 September 2007

Abstract

Efficient nanochemosensors designed by electron beam lithography and based on localized surface plasmon resonance excited on noble metal nanocylinders are presented. Using localized surface plasmon resonance spectroscopy, we report here a high sensitivity corresponding to a density of about 18×10^{-21} mol of adsorbate per nanocylinders, we present the results obtained with gold and silver nanoparticles. This detection corresponds to less than one monolayer of molecules adsorbate on the nanoparticle. Additionally a subsequent layers deposition of polyelectrolytes is used to detect very thin polymer films. Although the results presented in this work are far from conclusive, the advantages of these nanochemosensors discussed here open the possibilities of further developments in a wide range of chemical and medical applications.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Localized surface plasmon resonance; Electron beam lithography; Nanosensor; MUA; Polyelectrolytes

1. Introduction

The optical properties of noble metal nanoparticles not found in the bulk material allow the design of new optical devices at a nanometer scale. These previously unavailable new devices permit the emergence of new applications in nanotechnology such as the development of improved chemosensors [1–6] and biosensors [7–10]. These nanosensors use the specific optical properties of noble metal nanoparticles at nanoscale. Indeed, nanoscale chemosensors can be realized by monitoring the shifts of the localized surface plasmon resonance (LSPR) of nanometallic particles due to the presence of an adsorbate, which induces local refractive index changes at the surface of nanoparticles. The nanoscale LSPR chemosensor are based on these small changes in refractive index near the noble metal surface. The response of LSPR nanosensors can be understood using a

model similar to that given by Campbell's group [11] and widely used for the quantitative interpretation of surface plasmon resonance (SPR) spectroscopy and now for LSPR spectroscopy in the visible range:

$$\Delta\lambda_{\max} = m(n_{\text{eff}} - n_{\text{ext}}) \quad (1)$$

where $\Delta\lambda_{\max}$ is the wavelength shift, m is the refractive index sensitivity, n_{eff} is the effective refractive index induced by an adsorbate (constituted or not by a multilayer structure), n_{ext} is the bulk refractive index of the external medium ($n_{\text{ext}} = 1$ in air). The calculation of the effective refractive index depends on the adsorbate layers deposit on the nanoparticles [11], we present below the expressions used for our specific cases.

We design the nanosensors by EBL system. The EBL permits to control precisely the shape and the size of the metallic nanoparticles, but also the distance between the nanoparticles and consequently permits to tune the LSP resonance of metallic nanoparticles arrays [12,13]. Thus we can choose the spectral band which appears to us most sensitive to the adsorption of chemical or biological

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 3 25 71 56 62; fax: +33 3 25 71 84 56.
E-mail address: bijeon@utt.fr (J.-L. Bijeon).

molecules. Our goal is to show the possibility to use EBL as an alternative to the NSL to design nanosensors with an efficiency similar to those designed by Van Duyne and co-workers. EBL permits a precise control of the shape of the metallic nanoparticles and a great variety of shapes, this is the main physical difference with the NSL technique. In this contribution we design nanocylinders but it also is possible to get nanorods or other structures. The active probe area is also of great interest, the EBL can reach in our system an active surface of $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ with a very good reproducibility of the pattern, other commercial systems can reach patterns sizes of several centimeters or more. Note that comparing to other techniques using random metal islands film based sensors, EBL allows to fabricate monodisperse systems of particles with simple and controlled shapes, thus it becomes possible (easier with nanocylinder than with NSL technique) to calculate the number of molecules adsorbed with a relatively good precision and thus to give a value of more accurate sensitivity. In this work, the sensitivity of nanosensors constituted of gold (Au) and silver (Ag) nanoparticles, to their dielectric environment is studied by the detection of 11-mercaptoundecanoic acid (MUA). The sensitivity of our system is measured while varying the concentration of MUA which is a small molecule (218 atomic mass units: 218 AMU). Additionally, we also test the sensitivity with poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and poly(styrenesulfonate) (PSS) because they have a thickness of individual layer lower than 1 nm [14].

2. Experimental methods

2.1. Nanosensor fabrication

Glass substrates are cleaned in a freshly prepared piranha solution (3:1 H_2SO_4 (98%), H_2O_2 (30%)) for 30 min. Once cooled, the glass substrates are rinsed abundantly with deionized water and dried with N_2 gas. Then a layer of about 150 nm of poly(methylmethacrylate) (PMMA: 950 k) is deposited by spin coating (4000 rpm) on glass substrates and then baked during 20 min at 160°C . Afterwards, an aluminum layer of 10 nm is evaporated on the PMMA in order to make the substrate conductive. The desired pattern is obtained by EBL using a Hitachi S-3500 SEM associated with nanometer pattern generation system (NPGS) from Nabity. The layer of Al is removed using a potash solution (KOH : $C = 0.2 \text{ M}$ during 30 s). The development of the exposed regions is performed with a mixture of methylisobutylketone (MIBK) and isopropanol (ISO) (1:3 MIBK/ISO) for 60 s. The masks are then rinsed in isopropanol for 10 s. After gold or silver evaporation, a nanocylinders array is obtained via a lift-off process dipping in acetone during 3 h. The metallic nanocylinders have in plane diameters of 100 nm, and 200 nm interparticle distance as determined by SEM and out of plane mean heights of 50 nm as checked by atomic force microscopy (AFM) (see Fig. 1).

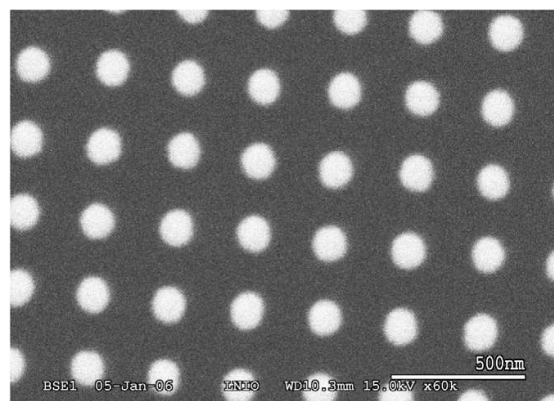


Fig. 1. Scanning electron microscopy image of gold nanocylinders obtained by EBL, in plane diameter is 100 nm, the interparticle distance is 200 nm and the mean height is 50 nm.

2.2. Adsorbate deposition

11-Mercaptoundecanoic acid (MUA), hexadecanethiol (258 AMU), poly(diallyldimethylammonium chloride), (PDPA, molecular weight $M_w = 100,000$ – $200,000$), poly(styrenesulfonate) (PSS, $M_w = 70,000$) were purchased from Aldrich and used as received. Sulfuric acid (H_2SO_4), hydrogen peroxide (H_2O_2) and chlorhydric acid (HCl) were purchased from Fischer Scientific.

The samples were prepared by immersion in a given concentration of MUA in ethanol at room temperature for 24 h, same procedure was used for hexadecanethiol (1 mM). Polyelectrolyte multilayers were deposited by alternate dipping of the substrate in aqueous solutions (pH 3) of PDPA and PSS (10 mM in monomer unit, with no salt added) [15]. A rinsing step in deionized water at pH 3 was applied in-between each adsorption step.

2.3. Optical characterization

Visible extinction spectra are measured using a Jobin Yvon micro-Raman spectrometer (Labram) by removing the notch filters in standard transmission geometry with unpolarized white light. The transmitted light is collected by an objective ($\times 10$; $\text{N.A.} = 0.25$) on an area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ selected by the confocal hole. The extinction spectra are used to determine the position of the localized surface plasmon resonance and its shift after adsorption of molecules. All measurements are collected in air, on freshly prepared samples to avoid any atmospheric contamination.

3. Results and discussion

3.1. Monitoring the specific binding of MUA to Au, Ag nanocylinders

The studied couple MUA/Au or MUA/Ag system has been chosen to illustrate the properties of these LSPR-

based nanoscale affinity chemosensors. The LSPR shift, versus the [MUA] concentration response curve is measured over the range 10^{-6} M < [MUA] < 10^{-1} M. Each data point is an average resulting from the analysis of eight identical samples under the same conditions. According to Fig. 2, the LOD (limit of detection) is 10 μ M for MUA/Au and 5 μ M for MUA/Ag. This response curve can be fitted by a simple model [16] such as

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\max} \left(\frac{K_{a, \text{surf}} [\text{MUA}]}{(1 + K_{a, \text{surf}} [\text{MUA}])} \right) \quad (2)$$

where $\Delta\lambda$ is the nanosensor response for a given MUA concentration, $\Delta\lambda_{\max}$ (in our case 32.8 nm for gold and 51.5 nm for silver) is the maximum sensor response for a full monolayer coverage, and $K_{a, \text{surf}}$ is the surface-confined binding constant between the Au or Ag nanoparticles and the MUA. The Fig. 2 shows clearly that after 24 h immersion in MUA a thermodynamic equilibrium appears between adsorbed molecules and the solution for a given concentration. The increase of the shift of the LSPR resonance is linked to the increase of the number of molecules, a saturation behavior is observed when the monolayer coverage of the particles is reach.

The surface-confined thermodynamic binding constant $K_{a, \text{surf}}$ can be calculated from the binding curve and we obtained $(1.1 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ for MUA/Au and $(1.6 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ for MUA/Ag. This value is directly correlated to an important characteristic of the system, the LOD. The more the binding constant $K_{a, \text{surf}}$ is large the more the LOD becomes weak and inversely. Additional information can be extracted from the maximum wavelength shift $\Delta\lambda_{\max}$ using a simple model derived from the general one quoted in the introduction for a monolayer adsorbate. We assume a single exponential decay of the electromagnetic field normal to the planar surface, which is accurate for a propagating surface plasmon but is an

oversimplification for the electromagnetic fields associated with noble metal nanoparticles. With this simple model the wavelength shift $\Delta\lambda_{\max}$ is given by [16]:

$$\Delta\lambda_{\max} = m\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d}{l_d}\right) \right] \quad (3)$$

where m is the refractive index sensitivity, Δn is the change in refractive index induced by the adsorbate ($\Delta n = n_{\text{ad}} - n_{\text{air}}$ where n_{ad} is the refractive index of the adsorbate), d is the effective adsorbate layer thickness and l_d is the characteristic electromagnetic field decay length.

While this oversimplified model does not quantitatively capture all aspects of the LSPR nanosensor response, it provides some guidance for sensor optimization. In particular, Eq. (3) highlights the importance of distance dependence as described by the electromagnetic field decay length, l_d . For the SPR (surface plasmon resonance) sensors, the decay length is of the order of 200–300 nm [17] and their refractive index sensitivity [11] is about $2 \times 10^6 \text{ nm/RIU}$ (refractive index units). For the LSPR nanosensors, the refractive index sensitivity [6] is about $2 \times 10^2 \text{ nm/RIU}$ determined by a method given in reference [18] and the decay length is of the order of some nanometers (5–15 nm) [17] and depends on the size, shape, and composition of the nanoparticles.

To evaluate the sensitivity of our nanosensors, we need first to determine the decay length applicable to the metallic nanocylinders. We used the data obtained from references [6,19], where similar experiments were conducted with hexadecanethiol as adsorbate at a concentration of 1 mM, they obtained $n_{\text{thiol}} = 1.462$ and $d = 1.67 \text{ nm}$. Thus with hexadecanethiol (1 mM) adsorbed on our gold and silver nanostuds and from our own extinction spectra (see Fig. 3), we found respectively $\Delta\lambda_{\max} = 18 \text{ nm}$ and $\Delta\lambda_{\max} = 39 \text{ nm}$. From these values of $\Delta\lambda_{\max}$, $\Delta n = n_{\text{thiol}} - n_{\text{air}} = 0.462$, $m = 2 \times 10^2 \text{ nm/RIU}$ and the effective thickness of hexadecanethiol $d = 1.67 \text{ nm}$, we have calculated the values of l_d from Eq. (3) and we found 6 nm for Ag studs and 15 nm for Au studs. Those results are consistent with the near-field optics theoretical rule [20] that gives for the penetration depth a value: $p_d = \frac{\text{stud-diameter}}{2\pi} \approx 16 \text{ nm}$ considering only the size of the nanoparticle.

This decay length gives rise to the large sensitivity of the LSPR nanosensor and due to their relatively low refractive index sensitivity they do not require temperature control compared with the SPR sensor. From Eq. (3), we can obtain the effective thickness from which, the angle between the MUA molecules and the surface of the sample can be deduced [19]. From these parameters and the length of MUA molecule ($\sim 1.6 \text{ nm}$), we thus obtain the surface of one MUA molecule. Then by dividing the total surface occupied by one molecule [19], we found the number of molecules of MUA per nanoparticle at the LOD which is 11,200 and 11,300 corresponding respectively to a density of $18.6 \times 10^{-21} \text{ mol}$ for Ag studs and a density of $18.8 \times 10^{-21} \text{ mol}$ for Au studs. Thus we have a very

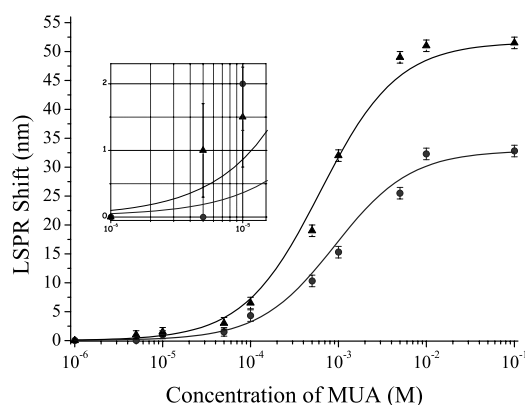


Fig. 2. Concentration of MUA versus LSPR shift. The specific bindings of MUA to Ag (full triangle) and Au (full circle) nanosensors are shown in the response curves. The solid line is the calculated value of the nanosensor response, following the model given in Eq. (2). The inset represent a zooming of the 10^{-6} – 10^{-3} concentration zone.

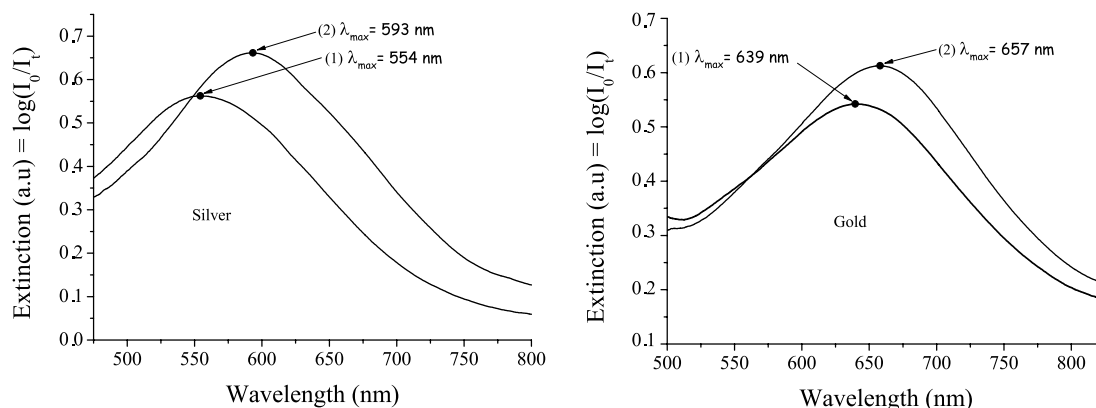


Fig. 3. Smoothed LSPR spectra at each step of the surface modification of nanoparticles. (1) Nanoparticles before chemical modification, $\lambda_{\max} = 639$ nm for Au and $\lambda_{\max} = 554$ nm for Ag nm. (2) Nanoparticles after modification with 1 mM hexadecanethiol $\lambda_{\max} = 657$ nm for Au and $\lambda_{\max} = 593$ nm for Ag.

sensitive system of detection with the sensitivities of 1.86×10^{-16} mol on Ag studs and 1.88×10^{-16} mol on Au studs for a detection area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ determined by the experimental data with no extrapolation. The later sensitivities are obtained by multiplying the calculated densities by the number of studs present in the area (here 10,000).

3.2. MUA, PDDA, PSS sensing using LSPR spectroscopy

The PDDA–PSS system is a good model to test the sensitivity of LSPR nanosensors with polymers. Indeed, the deposition of subsequent layers allows us to study the sample in-between each layer and then to control precisely the number of deposited layers with a monolayer thickness: <1 nm [14]. To prepare the LSPR nanosensor for chemo-sensing events, we recall here that the nanocylinders are

first functionalized with a solution of MUA at a concentration of 0.5 mM for Au and 1 mM for Ag for 24 h. Those concentrations correspond to monolayers with different densities. For lower densities the surface occupied by each molecule increases as the angle between the molecules and the surface of the stud tends toward 0° . We can estimate the number of probed molecules of MUA to be 1.50×10^8 for Au and 2.63×10^8 for Ag that gives respectively $\sim 1.50 \times 10^4$ and $\sim 2.63 \times 10^4$ molecules of MUA per nanoparticle [19] where the surface area of an Au or Ag nanoparticle is typically less than $\sim 24,000 \text{ nm}^2$.

In this study, the $\lambda_{\max}$ of the Au or Ag nanoparticles are determined after each step of the surface modification (Fig. 4). We can clearly observe that the shift induced by the MUA (10 nm for Au and 32 nm for Ag) is larger than the shift induced by the PDDA (5 nm for Au and 9 nm for Ag) or the PSS (5 nm for Au and 7 nm for Ag). This differ-

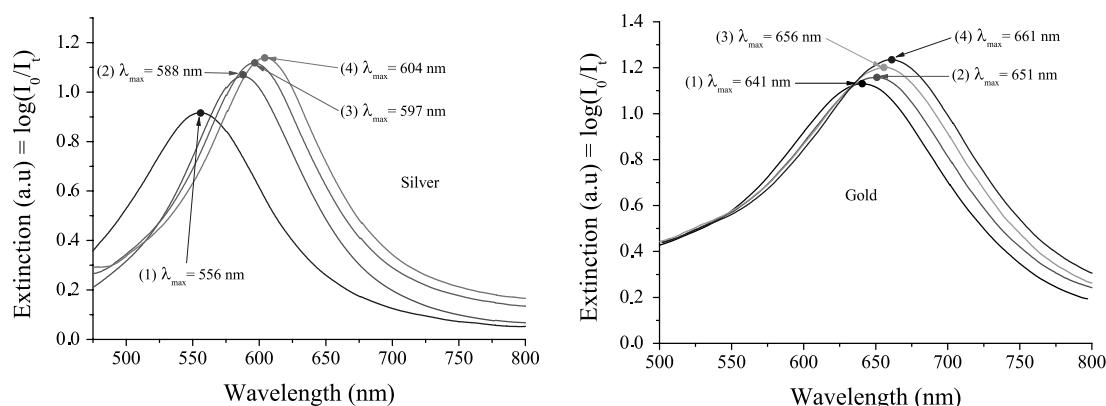


Fig. 4. Smoothed LSPR spectra at each step of the surface modification of nanoparticles. (1) Nanoparticles before chemical modification, $\lambda_{\max} = 641$ nm for Au and $\lambda_{\max} = 556$ nm for Ag nm. (2) Nanoparticles after modification with 0.5 mM MUA $\lambda_{\max} = 651$ nm, for Au and 1 mM MUA $\lambda_{\max} = 588$ nm for Ag. (3) Nanoparticles after modification with PDDA over MUA, $\lambda_{\max} = 656$ nm for Au and $\lambda_{\max} = 597$ nm for Ag. (4) Nanoparticles after modification with PSS over PDDA, $\lambda_{\max} = 661$ nm for Au and $\lambda_{\max} = 604$ nm for Ag.

ence is mainly due to the thickness of their respective layer. While the refractive index of an individual layer is not known and difficult to obtain by conventional techniques as ellipsometry, the refractive index of the bilayer $n_{bi} = 1.47$ is given by reference [14]. Knowing the change in the local refractive index $\Delta n = 0.47$, the decay lengths $l_d = 6$ nm for Ag and $l_d = 15$ nm for Au, $m = 2 \times 10^2$ nm/RIU, we get the effective thickness of MUA for Ag $d_{MUA} = 1.28$ nm at 1 mM and for Au $d_{MUA} = 0.86$ nm at 0.5 mM.

$$\Delta\lambda_{\max} = m\Delta n \left[\exp\left(\frac{-2d_{MUA}}{l_d}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_{bi}}{l_d}\right) \right] \quad (4)$$

We can calculate the effective thickness of the bilayer by using the valid formula (see Eq. (4)) for two deposited layers, given in reference [11], which is derived from the general theory described in introduction. We found $d_{bi} \sim 1$ nm which is consistent with the value (1.4 nm) given by Caruso in reference [14]. Our LSPR nanosensors are clearly able to detect a very low thickness of polymer layer (<1 nm) and using a simple theory we can evaluate the layer thickness with a good agreement compared to more sophisticated methods.

4. Conclusions

Our results suggest that in the near future, Au or Ag nanocylinder chemosensors could be used for the detection of a wide variety of chemical molecules. Binding of different polymers to noble metal nanoparticles opens a window of opportunity in chemical research. In this study, we report the use of Au or Ag nanocylinders fabricated using EBL as a chemosensor that probes the interaction between Au and MUA or MUA and (PDDA–PSS) in solution. The MUA–(PDDA–PSS) model system demonstrated that LSPR chemosensing was possible in air conditions. The maximum LSPR wavelength shift observed for MUA binding to Au nanoparticle was $\Delta\lambda_{\max} = 32.8$ nm and 51.5 nm for Ag. We note that the surface binding affinity is of $(1.1 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ for the binding of MUA to Au nanoparticles and $(1.6 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ for the Ag nanoparticles. Finally, the limit of detection for the chemical sensor is determined to be less than 10 μM for MUA/Au and 5 μM for MUA/Ag. We are able to detect a thin layer of polymers (<1 nm), we can also have an evaluation of the thickness of the deposited layer. Our results are comparable with those obtained by Van Duyne and co-workers with the NSL technique, we offer here an alternative with the EBL technique which permits a more precise reproducibility of the sample. A clear method to decrease the number of detected molecules would be to decrease the number of probed nanoparticles, that means that it could be possible

to consider a nanoparticle as an individual nanosensor which can be analysed with a near-field optical microscope. These results indicated that the LSPR chemical nanosensor presented here is expected to demonstrate a wide range of chemical and environmental applications.

Acknowledgements

G. Barbillon acknowledges support in part by Conseil Général de l'Aube (district grant) and the European Social Fund for PhD research.

References

- [1] U. Kreibitz, M. Gartz, A. Hilger, Chem. Phys. 101 (11) (1997) 1593.
- [2] F. Meriaudeau, T.R. Downey, A. Passian, A. Wig, T.L. Ferrell, Appl. Opt. 37 (34) (1998) 8030.
- [3] M. Sanekata, I. Suzuka, Chem. Phys. Lett. 323 (1–2) (2000) 98.
- [4] G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzler, I. Rubinstein, J. Phys. Chem. B 104 (34) (2000) 8238.
- [5] G. Kalyuzhny, M. Schneeweiss, A. Shanzler, A. Vaskevich, I. Rubinstein, J. Am. Chem. Soc. 123 (13) (2001) 3177.
- [6] M. Malinsky, K. Kelly, G. Schatz, R. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 123 (7) (2001) 1471, doi:10.1021/ja003312a.
- [7] R. Mucic, J. Storhoff, R. Letsinger, C. Mirkin, Nature 382 (6592) (1996) 607.
- [8] H. Takei, Biological sensor based on localized surface plasmon associated with surface-bound au/polystyrene composite microparticles, in: Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, vol. 3515, SPIE, Bellingham, WA, USA, Santa Clara, CA, USA, 1998, pp. 278.
- [9] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 105 (24) (2001) 5599, doi:10.1021/jp010657m.
- [10] S. Connolly, S. Cobbe, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. B 105 (11) (2001) 2222.
- [11] L.S. Jung, C.T. Campbell, T.M. Chinowsky, M.N. Mar, S.S. Yee, Langmuir 14 (19) (1998) 5636.
- [12] L. Zhao, K. Kelly, G. Schatz, J. Phys. Chem. B 107 (30) (2003) 7343, doi:10.1021/jp034235j.
- [13] J. Grand, M.-L. de-la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, P. Royer, Phys. Rev. B: Condens. Mat. Mater. Phys. 72 (3) (2005) 33407-1.
- [14] F. Caruso, Adv. Mater. 13 (1) (2001) 11. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N).
- [15] G. Decher, Science 277 (5330) (1997) 1232. <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/277/5330/1232>.
- [16] J.C. Riboh, A.J. Haes, A.D. McFarland, C.R. Yonzon, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 107 (8) (2003) 1772, doi:10.1021/jp022130v.
- [17] D. Stuart, A. Haes, C. Yonzon, E. Hicks, R. Van Duyne, IEEE Proc. Nanobiotechnol. 152 (1) (2005) 13.
- [18] T.R. Jensen, M.L. Duval, K.L. Kelly, A.A. Lazarides, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 103 (45) (1999) 9846, doi:10.1021/jp9926802.
- [19] F. Schreiber, Prog. Surf. Sci. 65 (5–8) (2000) 151, doi:10.1016/S0079-6816(00)00024-1.
- [20] D. Van-Labeke, D. Barchiesi, J. Opt. Soc. Am. A 9 (5) (1992) 732.



Surface Science Letters

Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips

G. Barbillon, J.-L. Bijeon^{*}, G. Lérondel, J. Plain, P. Royer

Institut Charles Delaunay, Université de Troyes CNRS FRE 2848, Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique, 12 rue Marie Curie, BP 2060, 10010 Troyes cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2008

Accepted for publication 26 June 2008

Available online 10 July 2008

Keywords:

Localized surface plasmon resonance

Nanosensor

MUA

Polyelectrolytes

ABSTRACT

In this paper, we use integrated plasmonic glass nanotips for the detection of chemical molecules at very low concentration level by means of extinction spectroscopy. For this we employ on nanosensors based on localized surface plasmon resonance. Furthermore, we show that the sensitivity of these nanosensors is increased by a factor of two orders of magnitude compared to the sensitivities reported in the literature. This enhancement is due to the confinement of the light within the tips, because of the specific geometry of this new type of substrate. These results represent new steps in the field of biological and chemical nanosensors applications.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The last 15 years have witnessed a rapid growth in the development of very selective and sensitive optical nanosensors of biological agents or for medical diagnosis. Optical sensing techniques are based on different transduction mechanisms like chemiluminescence [1], fluorescence [2], surface plasmon resonance (SPR) [3,4] and localized surface plasmon resonance (LSPR) [5–7]. This paper focuses on the characterization of new integrated optical nanosensors based on localized surface plasmon resonance by extinction spectroscopy. The sensing principle used in these experiments relies on the high sensitivity of the LSPR spectrum of noble metal nanoparticles to adsorbate induced changes in the dielectric constant of the surrounding environment. An holographic interferometric technique is used to fabricate permanent holographic grating arrays of glass nanotips with noble metal fixed nanoparticles (gold nanospheres) at the end. The integrated glass nanotip plays the role of a tapered optical fiber which guides the light to its extremity. Compared to a standard illumination system, the array of glass nanotips changes the distribution of the electromagnetic field in the light spot that illuminates the sample, through the concentration of the light at each apex of the glass nanotip. We chose the 11-mercaptopundecanoic acid (MUA) and the polyelectrolytes (PDPA: polydiallyldimethylammonium chloride and PSS: polystyrenesulfonate) to test the sensitivity of our nanosensors. Those molecules allow a well coverage of the surface with a highly controllable thickness. They also permit the comparison

of our results directly to those obtained by Caruso [15] by means of the Campbell theory [3].

We present the experimental method by describing step by step the fabrication of glass nanotips and their functionalization by colloidal gold nanoparticles. We then discuss the extinction spectra after each functionalization step by our test chemical molecules.

2. Experimental methods

2.1. Integrated plasmonic glass nanotips fabrication

The fabrication of nanotips is divided in three phases: (1) the functionalization of the surface (substrate), (2) the realisation of the holographic grating and (3) the chemical isotropic etching. The entire process is summarized in Fig. 1.

2.1.1. Surface functionalization

A cover glass was cleaned thoroughly for at least 30 min by immersion into freshly prepared Piranha solution [3:1 H₂SO₄ (98%)/H₂O₂ (30%)]. Then it was extensively rinsed with deionized water. As schematized Fig. 1a, this step allows a good coverage of the substrate by hydroxyl groups. The glass substrates were immersed for 24 h in a 1% solution of 3-aminopropyltrimethoxysilane in anhydrous toluene under argon atmosphere. After washing with a solvent sequence (toluene, ethanol) the substrates were sonicated in toluene, which yielded high-quality silane monolayers as shown Fig. 1b. Then a dense layer of gold nanospheres was deposited on the substrate by dipping in a colloidal solution during 24 h and dried thoroughly with N₂ gas (see Fig. 1c).

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 3 25 71 56 62; fax: +33 3 25 71 84 56.
E-mail address: bijeon@utt.fr (J.-L. Bijeon).

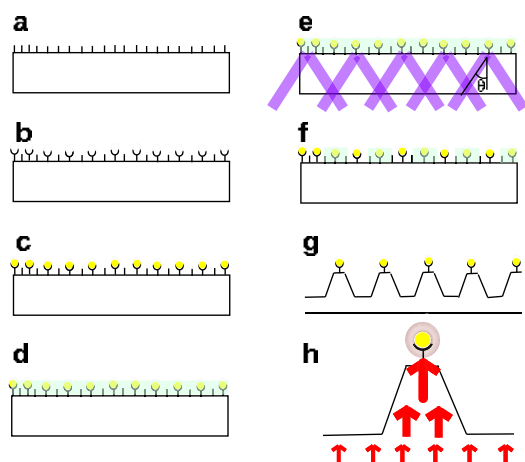


Fig. 1. Three phases of the fabrication of integrated plasmonic glass nanotips (a)–(c) functionalization; (d)–(f) realization of the holographic grating; (g) and (h) chemical etching and final result.

2.1.2. Realization of holographic grating

The holographic interferometric technique allows the fabrication of permanent holographic gratings in a bulk polymer medium through femtosecond laser interferometry [8,9], in elastic medium to obtain varied-line-spacing grating [10] and for the structuration of biopolymer surfaces [11] and porous semiconductors [12]. The general principle of this technique is the realization of a mask with different photoresists or polymers and its transfer on a substrate by different processes. For our experiments we use the S1813 photoresist and the chemical etching (buffered hydrofluoric acid: BHF). The advantages of holographic lithography are the high efficiency of fabrication and the low cost. A layer of S1813 photoresist (thickness = 1.136 μm) is deposited by spin-coating on the functionalized sample and the sample is baked at 115 $^{\circ}\text{C}$ during 90 s to harden the photoresist (see Fig. 1d). To insolate the sample we illuminate with a He–Cd (441.6 nm) laser with a power of 8 mW in each arm of the optical interferometer (see Fig. 1e). We control the periodicity $p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ (here 4 μm) of the grating by varying the half-angle of illumination θ (here 3.2 $^{\circ}$) (see Fig. 1f).

We choose an exposure time of 3.75 s to completely insolate the resist in depth. This time is controlled by a shutter located at the

exit of laser. To obtain our grating, the recording plate (sample) was exposed during 1.875 s. Then we turned it of 90 $^{\circ}$ and we exposed it again during 1.875 s. Next, the sample was developed with MF-321 developer solution during 20 s and rinsed with deionised water solution during 30 s. The sample was finally baked during 45 min at 115 $^{\circ}\text{C}$.

2.1.3. Chemical isotropic etching

To obtain the integrated plasmonic glass nanotips, a chemical etching was used. The chemical isotropic etching was carried out using a buffered hydrofluoric solution. After etching, the sample was rinsed with deionised water and the remaining photoresist was removed with acetone. The sample was dried with N_2 gas (see Fig. 1g).

Fig. 1h presents an enlarged drawing of tip structure. We also represent the guidance of the light inside the taper.

Fig. 2a represents a SEM image of the obtained grating of integrated plasmonic glass nanotips. The zoom (a) is a magnified SEM image of a nanotip apex where the gold nanoparticles are located (average three particles). The gold nanoparticles have a diameter of 40 nm. Fig. 2b is an AFM image of obtained grating (nanotips height: 620 nm).

2.2. Materials

Sulfuric acid (H_2SO_4), hydrogen peroxide (H_2O_2) were purchased from Fischer Scientific. S1813 photoresist and the MF-321 developer were purchased from Shipley. 3-aminopropyltrimethoxysilane is purchased from Gelest. The gold colloids (nanospheres of 40 nm diameter) were purchased from BBInternational, the absorption maxima in solution was about 520 nm. 11-Mercapto-undecanoic acid (MUA), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDMA), poly(styrenesulfonate) (PSS) are purchased from Aldrich.

2.3. Optical characterization

Visible extinction spectra were measured using a Jobin Yvon micro-Raman Spectrometer (Labram) in standard transmission geometry with unpolarized white light. The transmitted light was collected by an objective ($\times 10$; NA = 0.25) on a real area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. The extinction spectra were used to determine the position of the localized surface plasmon resonance and its shift after adsorption of molecules. All measurements were realized in air and to prevent atmospheric contamination, they have been performed on freshly prepared samples.

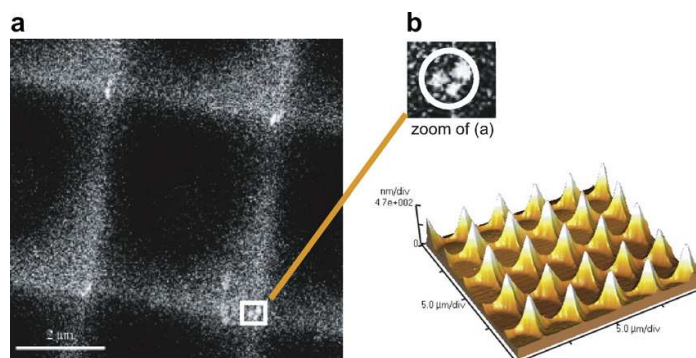


Fig. 2. (a) SEM image of integrated plasmonic glass nanotips (scale bar = 2 μm). (b) Top zoom of (a) SEM image of gold nanospheres (external diameter of white circle = diameter of curvature of the nanotip apex = 160 nm) (b) bottom AFM image of glass nanotips array.

3. Chemical sensing and discussion

First, a very important result observed is the existence of plasmon extinction in Fig. 3 where no extinction could be measured with our spectrometer in absence of glass nanotips (i.e. on flat substrate); note that for these small nanoparticles in solution (spheres of 40 nm diameter) the maxima of absorption is about 520 nm. Integrated glass nanotip can be viewed as a waveguide with a very large refractive index difference. Thus strong light confinement is likely to occur. While numerical methods will be needed to simulate the optical response of the entire object (FDTD (finite difference time domain) calculations are under progress) a simple 1D waveguide calculation provide an estimation of the local electromagnetic field density. We found that for an air–glass–air waveguide the light can be efficiently guided down to a waveguide width of 400 nm, compared to the illuminated area on a flat plan substrate (disk of 4 μm of diameter corresponding to the base of one tip). This leads to an increase of two orders of magnitude of the local optical density. The evaluation of the effect of the confinement of light at the tip apex can be done through a simple calculation. Taking the same extinction spectrum for gold nanodisks (height 50 nm and diameter 100 nm), our system presents a limitation in sensitivity measuring lattices with a spacing between particles equal to 500 nm. In this case the volume of matter inside the spot $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ is $1.4 \mu\text{m}^3$ for 3600 nanodisks. With three nanospheres average per glass nanotip, we find 114 nanospheres for a total volume of matter inside the spot equal to $3.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$, the corresponding spectrum is given in Fig. 3. Then, we can estimate the enhancement due the presence of the nanotips by the ratio $1.4/3.8 \times 10^{-3}$, which in the present case is about 370. It is clear that the guidance of the light inside the glass tip enhances the detection by a factor of two in magnitude. This property clearly favors the following chemical sensing. That is the sample is functionalized with 11-mercaptoundecanoic acid (MUA), then poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDPA) and poly(styrenesulfonate) (PSS) [13]. Self-assembled monolayers (SAMs) composed of MUA in ethanol formed on the samples over 24 h. Next, the samples are incubated in a saturated solution of PDPA (10 mM in monomer unit, with no salt added) [14] during 5 min. Then the samples are incubated in a saturated solution of PSS (10 mM in monomer unit, with no salt added) [14] during 5 min. Between the deposition of the layers of PDPA and PSS, we rinse the samples with a solution of deionised water at pH 3. The

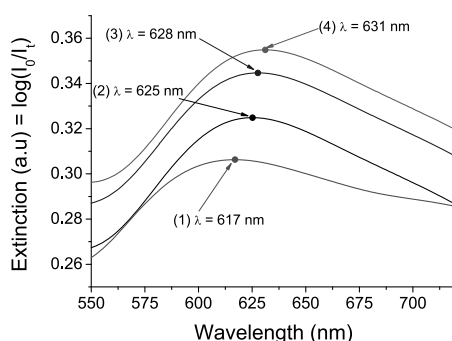


Fig. 3. Smoothed LSPR spectra of each step in the surface modification of Au nanoparticles. All extinction measurements were collected in air. (1) Au nanoparticles before chemical modification, $\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ nm}$. (2) Au nanoparticles after modification with 1 mM of MUA, $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$. (3) Au nanoparticles after modification with PDPA, $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$. (4) Au nanoparticles after modification with PSS, $\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$.

Table 1

LSPR shift (nm) at each modification step of the surface and the corresponding effective layer thickness (nm)

Composition	LSPR shift (nm)	Effective thickness (nm)
Au+MUA	8	1.28
Au+MUA+PDPA	3	<1
Au+MUA+PDPA+PSS	3	<1

PDPA–PSS system is a good model system to test the sensitivity of LSPR nanosensors with polymers. Indeed, the layer by layer deposition allows us to study the sample in-between each layer and then to control precisely the thickness of the deposited layer (<1 nm) [15].

In this study, the λ_{max} of the Au nanoparticles are determined after each modification step of the surface (Fig. 3). The measured LSPR shift is given in Table 1. The response of the LSPR nanosensors can be understood using a model of the refractive index response of propagating surface plasmons on a planar noble metal surface [3] given by

$$\Delta\lambda_{\text{max}} = m\Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2d}{l_d}\right) \right], \quad (1)$$

$$\Delta\lambda_{\text{max}} = m\Delta n \left[\exp\left(\frac{-2d_1}{l_d}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-2d_2}{l_d}\right) \right], \quad (2)$$

where Eqs. (1) [16] and (2) [17] are the responses for one adsorbed layer and for two adsorbed layers respectively. Also $\Delta\lambda_{\text{max}}$ is the wavelength shift induced by one adsorbed layer (Eq. (1)) and the second adsorbed layer (Eq. (2)), m is the refractive index sensitivity (200 nm/refractive index units) [6,7,18], $\Delta n = n_{\text{ad}} - n_{\text{air}}$ (where n_{ad} is the refractive index of the adsorbate for Eq. (1) and for Eq. (2) the refractive index of second adsorbed layer; n_2) is the change in refractive index induced by an adsorbate, d is the effective adsorbate layer thickness (d or d_1 for the first adsorbed layer following the equation and d_2 for the second adsorbed layer in Eq. (2)) and l_d is the characteristic electromagnetic field decay length typically of a few nanometers [6,7] (28 nm calculated for our system of three gold nanospheres on average located at the apex of the nanotip) which depends on the size, shape, and composition of the nanoparticles. We can observe that the shift induced by the MUA (8 nm) is larger than the shift induced by the PDPA (3 nm) or the PSS (3 nm). This difference is due to the thickness of their respective layer. Knowing the local refractive index Δn , the decay length l_d and $\Delta\lambda_{\text{max}}$, the method enables to calculate the effective thickness given in Table 1. We calculated the effective thickness of the PDPA–PSS bilayer because we know his refractive index ($n_{\text{bilayer}} = 1.47$ [15]) and we found 1 nm. This has been compared result with that of Caruso ($d_{\text{bilayer}} = 1.3 \text{ nm}$ [15]). Thus, the thickness of PDPA or PSS layer is lower than 1 nm.

From Eq. (1) a simple calculation allows to obtain the number of molecules of MUA per nanoparticle [19] which is 5524 corresponding to 9.2 zmol (10^{-21} mol) per gold nanosphere. On the probed zone of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, we detected 9.4×10^5 molecules of MUA. We thus have a very sensitive system allowing to detect a low number of molecules. We compared this number with that found for our array of gold nanodisks (100 nm of diameter, 50 nm of height and 200 nm of distance between nanoparticles) fabricated by electron beam lithography (EBL) which is of 3×10^8 MUA molecules on a probed zone of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ [7]. We observe that the number obtained for the integrated plasmonic glass nanotips array is weaker than that obtained for gold nanodisks array, and the ratio $3 \times 10^8/9.4 \times 10^5 = 320$. This ratio is comparable to those obtained in the simple enhancement calculation [370] given at the beginning of the discussion. This is clearly due to the guidance of the light in the nanotips which increases the sensitivity of signal detection.

4. Conclusions

In this paper, we have shown that the sensitivity of signal detection is increased by the guidance of the light in the nanotips which permits to decrease the number of detected molecules. We clearly showed that the nanotips arrays enhance the sensitivity of the localised surface plasmon sensor by a two order of magnitude. Thus, we detected 9.4×10^5 molecules of MUA and thin layers of polymers, less than one nanometer. Although the results presented in this work are far from conclusive, the advantages of LSPR-based sensors coupled to this new type of substrate open the possibilities of new developments in the biological and chemical nanosensor domain and medical diagnostics.

Acknowledgements

The authors wish to thank Sylvain Blaize for interesting discussions. G. Barbillon acknowledges support in part by Conseil Général de l'Aube (district grant) and the European Social Fund for Ph.D. research.

References

- [1] G. Lu, H. Shen, B. Cheng, Z. Chen, C.A. Marquette, L.J. Blum, O. Tillement, S. Roux, G. Ledoux, M. Ou, P. Perriat, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 223128.
- [2] C. Riviere, S. Roux, O. Tillement, C. Billotey, P. Perriat, Ann. Chim. Sci. Mater. 31 (2006) 351.
- [3] L.S. Jung, C.T. Campbell, T.M. Chinowsky, M.N. Mar, S.S. Yee, Langmuir 14 (19) (1998) 5636–5648.
- [4] M. Mirksrich, J.R. Grunwell, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12009–12010.
- [5] J.C. Riboh, A.J. Haes, A.D. McFarland, C.R. Yonzon, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 107 (8) (2003) 1772–1780.
- [6] G. Barbillon, J.L. Bijeon, J.S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.M. Adam, P. Royer, J. Micro. 229 (2) (2008) 270–274.
- [7] G. Barbillon, J.L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.M. Adam, P. Royer, Gold. Bull. 40 (3) (2007) 240–244.
- [8] J. Zhai, Y. Shen, J. Si, J. Qiu, K. Hirao, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3466–3469.
- [9] M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield, Nature 404 (2000) 53–56.
- [10] Y. Xie, X. Xu, Y. Hong, Y. Liu, S. Fu, S. He, B. Jin, Opt. Exp. 12 (17) (2004) 3894.
- [11] P.S. Ramanujam, Opt. Mater. 27 (2005) 1175–1177.
- [12] G. Lérondel, M. Thönissen, R. Romestain, J.C. Vial, Appl. Phys. Lett. 71 (2) (1997) 196–198.
- [13] P. Cossedu, A. Bonfiglio, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 023506.
- [14] G. Decher, Science 277 (1997) 1232–1237.
- [15] F. Caruso, Adv. Mater. 13 (1) (2001).
- [16] A.V. Whitney, J.W. Elam, S. Zou, A.V. Zinovev, P.C. Stair, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 20522–20528.
- [17] A.J. Haes, R.P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 124 (35) (2002) 10596–10604.
- [18] T.R. Jensen, M.L. Duval, K.L. Kelly, A.A. Lazarides, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 9846–9853.
- [19] R. Schreiber, Prog. Surf. Sci. 65 (5–6) (2000) 151.

Table des figures

1.1	Polaritons de plasmons de surface à l'interface diélectrique-métal d'après [7].	27
1.2	Dispersion du SPP à l'interface diélectrique-métal. Dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique et la fréquence asymptotique SPP correspondante d'après [7]. Les valeurs utilisées pour le tracé sont $\omega_p = 11.9989 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (argent) et $\epsilon_1 = 2.25$.	28
1.3	Différentes configurations d'excitations des SPP : (a) Krestchmann, (b) Krestchmann à deux couches, (c) Otto, (d) excitation par une fibre optique effilée, (e) diffraction par un réseau et (f) diffusion par une structure de surface.	30
1.4	Images au microscope électronique à balayage de 6 nm d'argent recuit à 260 °C, (a) image à incidence normale, (b) image inclinée à 70° , tirées de la Thèse de Johan Grand [16].	33
1.5	Principe d'une mesure d'absorption par effet photoacoustique .	34
1.6	Les différents types de particules métalliques modélisées et étudiées dans cette thèse, le paramètre de forme est $R = a/b$.	35
1.7	Configuration expérimentale pour l'étude des influences du substrat en maintenant la forme moyenne des nanoparticules d'argent constante, θ est l'angle d'incidence de l'éclairage, T désigne la transmittance, l'épaisseur de la couche de substrat étudiée est maintenue en dessous de 200 nm pour permettre la mesure en transmittance.	37
1.8	A gauche : position spectrale de la LSPR obtenue sous incidence normale en fonction de l'épaisseur de Si correspondant, pour différentes épaisseurs de SiO_2 (1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm et 30 nm) ; à droite sont reportées en ordonnée les différentes épaisseurs de SiO_2 en abscisse la position spectrale de la LSPR, pour des épaisseurs de $Si > 50\text{nm}$ (80 nm, 150 nm, 200 nm) ; la ligne continue est la courbe théorique.	38
1.9	(a) lit de sphères de téflon obtenu après centrifugation, (b) résultat après évaporation d'argent et dissolution des nanosphères, (c) ensemble régulier de colonnes de quartz obtenu après décapage ionique.	39
1.10	Courbes d'extinction expérimentales (tirets) et théoriques (traits pleins) de prolates pour différents angles d'incidence en polarisation P. La polarisation S correspond à une incidence de 0° .	39
1.11	Spectre SERS de l'acide benzoïque adsorbé sur des prolates d'argent .	41
2.1	Principe général de fonctionnement d'un microscope à sonde locale .	47

2.2	Prototype de microscope à effet tunnel dans l'air de Spiral R & D, (a) détail de la pointe au dessus de l'échantillon, (b) la tête sur son socle antivibratoire, on distingue les vis de déplacement micrométrique de la platine porte échantillon (c) le système anti-poussière et (d) une image $3 \times 3 \text{ nm}^2$ en résolution atomique de Graphite HOPG.	48
2.3	Expérience de Newton (a) La lumière est totalement réfléchiée, apparition d'ondes évanescentes en surface du prisme; (b) la réflexion totale est frustrée, il y a effet tunnel optique, la lumière est transmise alors que les deux prismes ne sont pas en contact.	49
2.4	Schéma de principe d'un microscope PSTM-STOM.	50
2.5	(a) PSTM1 Microscope, (b) image d'un biréseau de silice $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. . .	51
2.6	Schéma de principe (à gauche) d'une détection par force de cisaillement par diapason, la fibre optique effilée constituant la sonde à ouverture est collée sur un des bras du diapason qui vibre suivant la direction X parallèle au plan de l'échantillon; (à droite) représentation graphique du dispositif. . .	55
2.7	Les différentes étapes de la réalisation d'une ouverture en extrémité d'une sonde pyramidale AFM en nitrure de silicium creuse.	56
2.8	Partie gauche schéma général de la première expérience SNOM au LNIO, partie droite détail de la sonde et du dispositif optique de détection . . .	57
2.9	(a) image AFM en mode contact du réseau de phase, (b) image optique correspondante obtenue à partir du dispositif de la figure 2.8.	58
2.10	Dispositif de microscope OCP à sonde sans ouverture du LNIO à la fin 1996 et principe de la discrimination du champ proche optique par une sonde AFM vibrante, (a) déplacement de la sonde dans le champ proche optique de l'échantillon (b) schéma très idéalisé du principe de la modulation du champ proche optique.	60
2.11	Dispositif de microscope OCP à sonde sans ouverture du LNIO pour l'observation de la résonance plasmon localisée d'une nanosphère métallique d'or isolée de diamètre 40 nm, la détection se fait en transmission, à l'aide d'un prisme placé sous l'échantillon constitué d'une lamelle de verre sur laquelle reposent les nanosphères.	63
2.12	Spectre champ proche de la résonance plasmon d'une nanosphère d'or obtenu à différentes longueurs d'onde d'un laser argon, Γ est le rapport du signal mesuré sur la particule au signal mesuré sur le substrat à une longueur d'onde donnée.	64
2.13	Schéma de l'expérience simulée [71] et condition d'éclairage	66
2.14	Images correspondant à l'amplitude de la détection synchrone de trous circulaires, obtenues pour une amplitude de vibration $A = 10 \text{ nm}$ et différentes fréquences de démodulation (a1) ω , (b1) 2ω , (c1) 3ω et (d1) 4ω ; (a2), (b2), (c2) et (d2) sont les coupes centrales respectives servant au calcul de C. . .	67
2.15	Schéma de principe du s-SNOM en rétrodiffusion pour des mesures de fluorescence sur échantillons opaques, projet biopuce à ADN	69
2.16	Schéma de principe du comptage de photon appliqué à la détection du champ proche	71

2.17	Spectre d'émission de fluorescence d'une sphère de latex dopée bodipy-fl (absorption centrée à 500 nm, émission centrée à 520 nm), la pointe s-SNOM vibre au dessus de la nanosphère repérée par la flèche, (a) topographie, (b) spectre complet, (c) spectre d'émission, temps d'acquisition du spectre 1,5 min.	71
3.1	Schéma de principe de la lithographie par faisceau d'électrons (EBL) . . .	76
3.2	Cliché de l'expérience de SERS s-SNOM telle que nous l'espérons.	77
3.3	Réseaux de plots d'or, de diamètre 100 nm, hauteur 70 nm et de pas 300 nm, progressivement désordonnés (b) à (d), (e) spectres d'extinction correspondants sous incidence normale et en lumière non-polarisée.	79
3.4	Spectres d'extinction d'ellipsoïdes d'or normalisés de rapports d'axe a/c différents, la hauteur $2b$ est maintenue constante à 50 nm. En insert schéma d'un ellipsoïde ($a \neq b \neq c$).	79
3.5	Spectres d'extinction d'ellipsoïdes en argent de grands axes différents, les autres paramètres étant identiques (hauteur 50 nm, taille du petit axe : 30 nm)	80
3.6	Image au microscope électronique à balayage du cœur de la fibre à cristaux photoniques, utilisée comme source d'éclairage par le s-SNOM.	82
3.7	Spectre du continuum utilisé pour illuminer les échantillons nanolithographiés pour obtenir les spectres d'extinction en OCP.	82
3.8	s-SNOM en rétrodiffusion avec illumination par la fibre à cristaux photoniques.	83
3.9	Image AFM du réseau et détail de l'oblate choisi pour effectuer les mesures de spectres d'extinction par comptage de photons.	84
3.10	Spectres d'extinction : (a) du réseau en champ lointain (illumination en incidence normale), de la particule unique en champ proche (b) $I - I_{ref}$ et (c) $(I - I_{ref})/I_{ref}$	84
3.11	(a) Nanodisques d'argent LSPR en fonction du diamètre, (b) nanodisques d'or LSPR en fonction du diamètre et (c) LSPR en fonction de la hauteur pour des nanodisques d'or de diamètre 90 nm.	88
3.12	Déplacement de la LSPR en fonction de l'indice du milieu environnant pour nos nanodisques d'argent (carrés) et d'or (étoile), la pente de la droite nous donne la valeur m de la sensibilité à l'indice de réfraction du capteur en UIR (Unité d'Indice de Réfraction).	90
3.13	Intensité du champ électrique calculée au dessus d'un nanodisque en fonction de z (a) nanodisque d'or, (b) nanodisque d'argent, interpolations correspondantes donnant l_d	91
3.14	Fonctionnalisation de la streptavidine (SA)(ellipse avec 4 points d'ancrage) sur plots d'argent ou d'or, les molécules de MUA sont représentées par des cercles jointifs fixés au nanodisque, elles couvrent en réalité toute la surface, la biotine est le troisième élément ou se fixe la SA à l'aide d'un de ses sites vacants.	94

3.15	$\Delta\lambda$ en fonction de la concentration de biotine pour $[MUA] = 0,1\text{mM}$ (carrés et ligne noirs), $[MUA] = 0,5\text{mM}$ (triangle et ligne bleus), $[MUA] = 1\text{mM}$ (ronds et ligne rouge) pour les nanodisques d'argent (a) et d'or (b).	95
3.16	Schéma simplifié d'une couche dense de thiols sur une surface or ou argent, la terminaison de chaque thiol peut varier comme on peut le voir sur la figure.	97
3.17	Formules chimiques des thiols étudiés : (a) octanethiol, (b) dodécane-thiol et (c) hexadécane-thiol.	98
3.18	Les trois phases de la fabrication des pointes plasmoniques intégrées (a),(b),(c) fonctionnalisation; (d),(e),(f) réalisation du réseau holographique; (g),(h) attaque chimique isotrope et résultat final	100

Bibliographie

- [1] J.-L. Bijeon, *Spectroscopie photoacoustique application à une cellule solaire. Étude théorique de l'excitation de plasmons de surface sur des particules d'or submicroniques ellipsoïdales*, Master's thesis, Sciences des matériaux, Université de DIJON, 1985.
- [2] J.-L. Bijeon, *Étude théorique et expérimentale de l'effet Raman augmenté sur des substrats constitués de particules métalliques de taille submicronique*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1989.
- [3] R. H. Ritchie, *Plasma losses by fast electrons in thin films*, *Physical Review* **106**(5) (1957) 874.
- [4] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, vol. 88 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [5] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [6] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, *Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **5** (2003) 16 – 50.
- [7] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*, *Physics Reports* **408** (2005), no. 3-4 131 – 314.
- [8] F. Abeles and T. Lopez-Rios, *Surface polaritons at metal surfaces and interfaces*, *Surface Polaritons : Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* **6** (1982) 239.
- [9] E. Kretschmann, *The atr method with focused light-application to guided waves on a grating*, *Opt. Commun.* **26** (1978), no. 1 41 – 4.
- [10] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*, *Z. Phys.* **216** (1968) 398.
- [11] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundstrom, *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*, *Sens. Actuators B* **4** (1983) 229–304.
- [12] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1983.
- [13] P. Royer, *Étude théorique de l'excitation des plasmons de surface sur des particules d'argent ellipsoïdales de taille submicroscopique : effets du substrat, mise en évidence expérimentale par spectroscopie photoacoustique*. PhD thesis, Université de Dijon, 1985.

- [14] J. W. Little, T. A. Callcott, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa, *Surface-plasmon radiation from ellipsoidal silver spheroids*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **29** (1984), no. 4 1606 – 15.
- [15] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, *Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films*, *Thin Solid Films* **21** (1974), no. 1 173 – 87.
- [16] J. Grand, *Plasmons de surface de nanoparticules : spectroscopie d’extinction en champs proche et lointain, diffusion Raman exaltée*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.
- [17] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, *Physical Review B (Solid State)* **6** (1972), no. 12 4370 – 9.
- [18] A. Rosencwaig, *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley & Sons Inc, 1980.
- [19] R. P. Van Duyne in *Chemical and biochemical applications of lasers* (C. Moore, ed.), vol. 4, p. 101. Academic Press, New York, 1979.
- [20] A. Otto, I. Pockrand, J. Billman, and C. Pettenkofer in *Surface enhanced Raman scattering* (R. Chang and T. Furtak, eds.), p. 147. Plenum, New York, 1982.
- [21] H. Metiu, *Surface enhanced spectroscopy*, *Prog. Surf. Sci.* **17** (1984) 153.
- [22] M. Moskovits, *Surface-enhanced spectroscopy*, *Rev. Mod. Phys.* **57**(3) (1985) 783.
- [23] A. Wokaun, *Surface-enhanced electromagnetic processes*, *Solid state physics* **38** (1984) 223.
- [24] J.-L. Bijeon, P. Royer, J.-P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Effects of a silicon substrate on surface plasmon spectra in silver island films*, *Thin Solid Films* **155**(1) (1987) L1–3.
- [25] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, and R. J. Warmack, *Optical properties of submicrometer-size silver spheroids formed on a graphite substrate*, *J. Appl. Phys.* **67**(6) (1990) 3093–6.
- [26] P. F. Liao and M. B. Stern, *Surface-enhanced raman scattering on gold and aluminum particle arrays*, *Opt. Lett.* **7** (1982), no. 10 483 – 5.
- [27] M. C. Buncick, R. C. Warmack, and T. L. Ferrell, *Optical absorbance of silver ellipsoidal particles*, *J. Opt. Soc. Am. B* (1987).
- [28] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography : A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, *J. Vac. Sci. Technol. A* (1995).
- [29] J.-P. Goudonnet, J.-L. Bijeon, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *Substrate effects on the surface-enhanced raman spectrum of benzoic acid adsorbed on silver oblate microparticles*, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.* **43**(6) (1991) 4605–12.
- [30] S. Diziain, *Microscopie et spectroscopie de fluorescence en champ proche optique : configuration en réflexion avec sonde sans ouverture*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2004.

-
- [31] R. Laddada, *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques*. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, 1999.
 - [32] S. Benrezzak, *Microscopie et Spectroscopie optique en champ proche appliquées à l'étude des plasmons localisés de surface*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2000.
 - [33] E. Lesniewska, *Mise au point de deux microscopes à effet tunnel électronique, l'un dans l'air et l'autre dans l'ultravide destinés à la caractérisation de substrats pour matériaux biologiques. Application à l'étude de l'ADN en ultravide et de l'ARN en solution*. PhD thesis, Université de Dijon, 1991.
 - [34] L. Salomon, *Théorie et mise au point d'un microscope à effet tunnel photonique*. PhD thesis, Université de Dijon, 1991.
 - [35] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence*, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987), no. 3 615 – 25.
 - [36] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *New form of scanning optical microscopy*, *Physical Review B (Condensed Matter)* **39** (1989), no. 1 767 – 70.
 - [37] D. Courjon, K. Sarayedine, and M. Spajer, *Scanning tunneling optical microscopy*, *Opt. Commun.* **71** (1989), no. 1-2 23 – 8.
 - [38] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, *Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$* , *Appl. Phys. Lett.* **44** (1984), no. 7 651 – 3.
 - [39] F. de Fornel, *Les ondes évanescentes en optiques et en optoélectronique*. Eyrolles et CNET-ENST, Paris, collection technique et scientifique des télécommunications ed., 1998.
 - [40] L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Sample-tip coupling efficiencies of the photon-scanning tunneling microscope*, *J. Opt. Soc. Am. A* **8** (1991), no. 12 2009 – 15.
 - [41] F. de Fornel, P.-M. Adam, L. Salomon, J.-P. Goudonnet, and P. Guerin, *Effect of coherence of the source on the images obtained with a photon scanning tunneling microscope*, *Optics Letters* **19** (1994), no. 14 1082 – 4.
 - [42] P.-M. Adam, L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Photon scanning tunneling microscope using incoherent polychromatic light*, *Optics Communications* **105** (1994), no. 1-2 7 – 14.
 - [43] D. P. Tsai, H. E. Jackson, R. C. Reddick, S. H. Sharp, and R. J. Warmack, *Photon scanning tunneling microscope study of optical waveguides*, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), no. 16 1515 – 17.
 - [44] E. Bourillot, F. de Fornel, L. Salomon, P.-M. Adam, and J.-P. Goudonnet, *Observation of optical waveguides by using a photon scanning tunneling microscope*, *J. Opt. (France)* **23** (1992), no. 2 57 – 62.
 - [45] P.-M. Adam, L. Salomon, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Determination of the spatial extension of the surface-plasmon evanescent field of a silver film with a photon scanning tunneling microscope*, *Phys. Rev. B* **48** (1993), no. 4 2680 – 3.

- [46] P. Dawson, F. de Fornel, and J.-P. Goudonnet, *Imaging of surface plasmon propagation and edge interaction using a photon scanning tunneling microscope*, *Physical Review Letters* **72** (1994), no. 18 2927 – 30.
- [47] J.-M. Vigoureux, C. Girard, and D. Courjon, *General principles of scanning tunneling optical microscopy*, *Opt. Lett.* **14** (1989), no. 19 1039 – 41.
- [48] J.-M. Vigoureux and D. Courjon, *The near-field optical microscope*, *Recherche* **21** (1990), no. 223 959 – 61.
- [49] D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer, and K. Sarayeddine, *External and internal reflection near field microscopy : experiments and results*, *Appl. Opt* (1990).
- [50] C. Girard and D. Courjon, *Model for scanning tunneling optical microscopy : A microscopic self-consistent approach*, *Phys. Rev. B* (1990).
- [51] D. Courjon, C. Bainier, and F. Baida, *Seeing inside a fabry-perot resonator by means of a scanning tunneling optical microscope*, *Opt. Commun.* **110** (1994), no. 1-2 7 – 12.
- [52] F. Baida, C. Mered, and D. Courjon, *Double detection microscope : Stom-afm, principle and results*, *Microscopy Microanalysis Microstructures* (1994).
- [53] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*, *Phys. Rev. Lett.* (1986).
- [54] R. Bachelot, P. Gleyzes, and A. C. Boccara, *Near-field optical microscope based on local perturbation of a diffraction spot*, *Opt. Lett.* (1995).
- [55] D. Courjon and C. Bainier, *Le Champ Proche : Théorie et Applications*. Ed. Springer-Verlag, Paris, 2001.
- [56] K. Karrai and R. D. Grober, *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*, *Appl. Phys. Lett.* (1995).
- [57] H. Hecht, B. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, and L. Novotny, *Facts and artifacts in near-field optical microscopy*, *J. Appl. Phys.* (1997).
- [58] P.-M. Adam, P. Royer, R. Laddada, and J.-L. Bijeon, *Polarization contrast with an apertureless near-field optical microscope*, *Ultramicroscopy* **71(1-4)** (1998) 327–31.
- [59] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, *Surface Science* **290** (1993), no. 1-2 688 – 92.
- [60] R. Laddada, S. Benrezzak, P.-M. Adam, G. Viardot, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Detection of an evanescent field scattered by silicon tips in an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Eur. Phys. J., Appl. Phys.* **6(2)** (1999) 171–8.
- [61] R. Laddada, P.-M. Adam, P. Royer, and J.-L. Bijeon, *Reflection and transmission imaging of nanostructures by an apertureless near-field optical microscope*, *Proceedings of the SPIE The International Society for Optical Engineering* **3098** (1997) 506–13.
- [62] R. Laddada, P.-M. Adam, P. Royer, and J.-L. Bijeon, *Apertureless near-field optical microscope in reflection and transmission modes*, *Optical Engineering* **37(7)** (1998) 2142–7.

-
- [63] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Localized surface plasmons on nanometric gold particles observed with an apertureless scanning near-field optical microscope*, *J. Appl. Phys.* **88**(11) (2000) 6919–21.
 - [64] S. Benrezzak, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Observation of nanometric metallic particles with an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Surf. Sci.* **491**(1-2) (2001) 195–207.
 - [65] J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, S. Hudlet, and P. Royer, *Theoretical influence of the tip vibration and lock-in detection in the signal, detected by an apertureless snom : both modes constant height and constant distance modes are investigated*, in *NFO6, 27-31, August 2000, TWENTE*, 2000.
 - [66] L. Billot, M. Lamy de la Chapelle, D. Barchiesi, S. H. Chang, S. K. Gray, J. A. Rogers, A. Bouhelier, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, G. P. Wiederrecht, R. Bachelot, and P. Royer, *Error signal artifact in apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **89**(2) (2006) 23105–1–3.
 - [67] P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, G. Viardot, and P. Royer, *Analysis of the influence of the tip vibration in the formation of images in apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Opt. Commun.* **174**(1-4) (2000) 91–8.
 - [68] D. Barchiesi and D. Van Labeke, *A perturbative diffraction theory of a multilayer system : applications to near-field optical microscopy snom and stom*, *Ultramicroscopy* **57** (1995) 196–203.
 - [69] J. N. Walford, J.-A. Porto, R. Carminati, J.-J. Greffet, P.-M. Adam, S. Hudlet, J.-L. Bijeon, A. Stashkevich, and P. Royer, *Influence of tip modulation on image formation in scanning near-field optical microscopy*, *J. Appl. Phys.* **89**(9) (2001) 5159–69.
 - [70] G. Wurtz, R. Bachelot, and P. Royer, *Imaging a gaalas laser diode in operation using apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Eur. Phys. J. AP* (1999).
 - [71] J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, D. Barchiesi, and P. Royer, *Definition of a simple resolution criterion in an apertureless scanning near-field optical microscope (a-snom) : contribution of the tip vibration and lock-in detection*, *Eur. Phys. J., Appl. Phys.* **26**(1) (2004) 45–52.
 - [72] P.-M. Adam, S. Benrezzak, J.-L. Bijeon, P. Royer, S. Guy, B. Jacquier, P. Moretti, R.-M. Montereali, M. Piccinini, F. Menchini, F. Somma, C. Seassal, and H. Rigneault, *Fluorescence imaging of submicrometric lattices of colour centres in lif by an apertureless scanning near-field optical microscope*, *Optics Express* (2001).
 - [73] G. A. Lessard, T. J. Yang, P. Barritault, and S. R. Quake, *Scanning apertureless fluorescence microscope [3607-29]*, *Proceedings-Spie The International Society For Optical America* (1999).
 - [74] S. Diziain, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, M. Lamy de la Chapelle, B. Thomas, R. Deturche, and P. Royer, *Near-field reflection backscattering apertureless optical microscopy : Application to spectroscopy experiments on opaque samples, comparison between lock-in and digital photon counting detection techniques*, *Ultramicroscopy* **107** (2007), no. 1 16 – 24.

- [75] S. Diziain, J. Grand, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, *Characterization of strong electromagnetic field confinement on gold nanostructures by apertureless scanning near-field optical microscopy*, *Opt. Lett.* **32** (2007), no. 6 620 – 622.
- [76] P. Chaton, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, and P. Royer, “Microsensors and nanosensors for chemical and biological species with surface plasmons.” Patent number WO2005033335, july, 2005.
- [77] G. Barbillon, *Étude théorique et expérimentale de nanocapteurs d’espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de technologie de Troyes, 2007.
- [78] J. Grand, P.-M. Adam, A.-S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, S. Kostcheev, and P. Royer, *Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles : Experiments and theory*, *Plasmonics* **1** (2006) 135–140.
- [79] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and J.-C. Weeber, *Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles*, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 3379.
- [80] G. Laurent, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Evidence of multipolar excitations in surface enhanced raman scattering*, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 45430.
- [81] L. Billot, M. Lamy De La Chapelle, A.-S. Grimault, A. Vial, D. Barchiesi, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, and P. Royer, *Surface enhanced raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement*, *Chem. Phys. Lett.* **422** (2006) 303–307.
- [82] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer, *Role of localized surface plasmons in surface-enhanced raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays*, *Phys. Rev. B* **72(3)** (2005) 33407–1–4.
- [83] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Optimized surface-enhanced raman scattering on gold nanoparticle arrays*, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003), no. 18 3095–3097.
- [84] A.-S. Grimault, A. Vial, J. Grand, and M. Lamy de La Chapelle, *Modelling of the near-field of metallic nanoparticle gratings : localized surface plasmon resonance and sers applications*, *J. Micros.* **229** (2008) 428–432.
- [85] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stenz, *Visible continuum generation in air silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm*, *Opt. Lett.* **25** (2000) 25.
- [86] F. Thomas, *Réalisation d’une source ponctuelle de lumière blanche, pour des études de spectroscopie sur des échantillons supportant les résonances de plasmons de surface localisés*, Master’s thesis, Université de technologie de Troyes, 2003.
- [87] M. Hocine, R. Bachelot, C. Ecoffet, N. Fressengeas, P. Royer, and G. Kugel, *End-of-fiber polymer tip : manufacturing and modeling*, *Synthetic metals* **127** (2002) 313–318.

-
- [88] M. Hocine, N. Fressengeas, G. Kugel, C. Carré, D. J. Lougnot, R. Bachelot, and P. Royer, *Modeling the growth of a polymer microtip on an optical fiber end*, *J. Opt. Soc. Am. B* **23** (2006) 611–620.
 - [89] P.-M. Adam, J.-L. Bijeon, and P. Royer, “Micro-capteurs et nano-capteurs d’espèces chimiques et biologiques à plasmons de surface.” Brevet CEA/UTT - B14334.3 JL / 03.50663., 2003.
 - [90] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nanoscale optical biosensor : Short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 6961–6968.
 - [91] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 109–116.
 - [92] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Localized surface plasmons resonance nanosensor : A high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition*, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 20522–20528.
 - [93] H. L. Zhang, S. D. Evans, J. R. Henderson, R. E. Miles, and T. H. Shen, *Vapour sensing using surface functionalized gold nanoparticles*, *Nanotech.* **13** (2002) 439–434.
 - [94] A. D. McFarland and R. P. Van Duyne, *Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity*, *Nano Letters* **3** No.8 (2003) 1057–1062.
 - [95] J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion*, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), no. 8 1772 – 1780. Optical biosensors ;.
 - [96] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger, *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, *Nano. Lett.* **3** (2003) 935–938.
 - [97] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor : Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc* **124** No. 35. (2002) 10596–10604.
 - [98] C. R. Yonzon, E. Jeoung, S. Zou, G. C. Schatz, M. Mrksich, and R. P. Van Duyne, *A comparative analysis of Localized and propagating Surface Plasmon Resonance sensors : The binding of concanavalin A to a monosaccharide functionalized self-assembled monolayer*, *J. Am. Chem. Soc.* **126** No.39 (2004) 12669–12676.
 - [99] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, and S. S. Yee, *Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films*, *Langmuir* **14** (1998), no. 19 5636–5648.
 - [100] C. T. Jung, L. S. and Campbell, *Sticking probabilities in adsorption of alkanethiols from liquid ethanol solution onto gold*, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11168–11178.

- [101] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000) 151–256.
- [102] D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks, and R. P. Van Duyne, *Biological applications of localised surface plasmonic phenomenae*, *IEE Proceedings Nanobiotechnology* **152** (2005), no. 1 13–32.
- [103] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Biological and chemical gold nanosensors based on localized surface plasmon resonance*, *Gold Bulletin* **40** (2007), no. 3 240–244.
- [104] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J.-S. Bouillard, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Detection in near-field domain of biomolecules adsorbed on a single metallic nanoparticle*, *J. Microsc.* **229** (February, 2008) 270– 274.
- [105] G. T. Hermanson, *Bioconjugate Techniques*. Elsevier Science, 1996.
- [106] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P.-M. Adam, and P. Royer, *Electron beam lithography designed chemical nanosensors based on localized surface plasmon resonance*, *Surf. Sci.* **601** (2007) 5057–5061.
- [107] F. Caruso, *Nanoengineering of particle surfaces*, *Advanced Materials* **13** (2001), no. 1 11–22.
- [108] G. Barbillon, J.-L. Bijeon, G. Léron del, J. Plain, and P. Royer, *Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips*, *Surf. Sci.* **602** (2008) L119– L122.