

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

Yannick Sonnefraud

Institut Néel – CNRS/UJF Grenoble

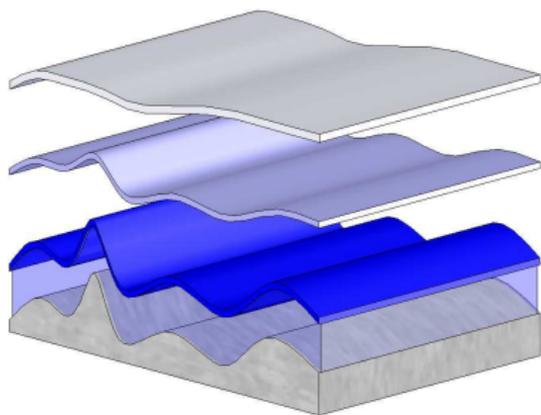
## 2. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 3. Plan

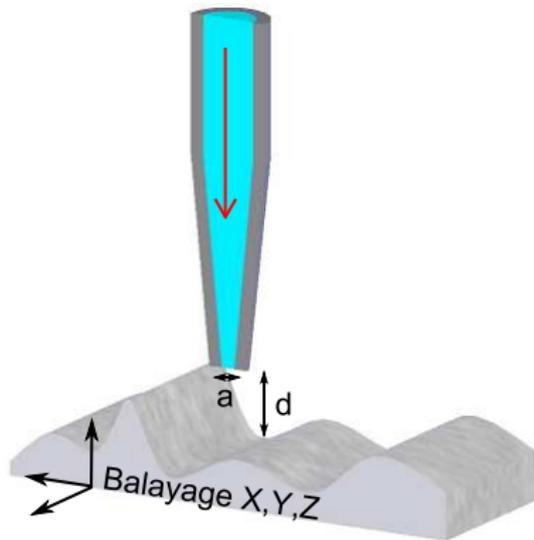
- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 4. La limite de diffraction



- Propagation du champ : perte des détails
- Détails contenus dans les ondes évanescentes, à proximité de l'échantillon
- Résolution latérale limitée par la diffraction :  $\lambda/2$  (entre **300** et **400** nm)

## 5. La microscopie optique en champ proche (NSOM)



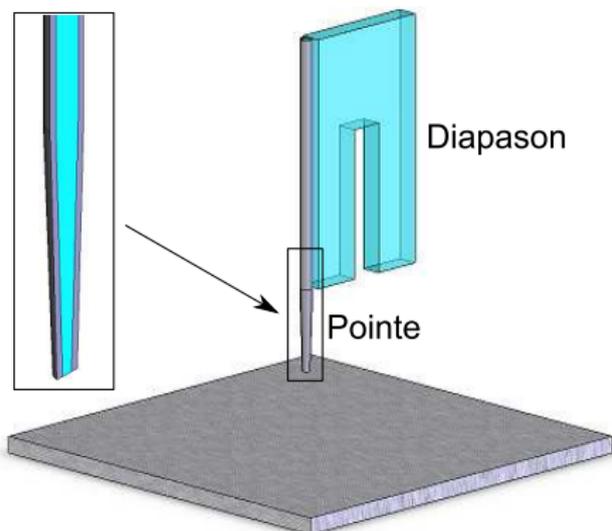
Optique en champ proche :

- Petite source de lumière ( $a \ll \lambda$ )
- Approchée très près de l'échantillon ( $d \ll \lambda$ )
- Balayage de l'échantillon

=> Résolution dépend de la taille de la source

E. Synge *Phil. Mag. A* **6**, 356 (1928) ; D. Pohl *et al.*, *APL* **44**, 651 (1984)

## 6. La technique NSOM "standard"



- Source : fibre optique effilée métallisée
- Asservissement en distance : diapason (*shear force*)
- Balayage : céramiques piézoélectriques

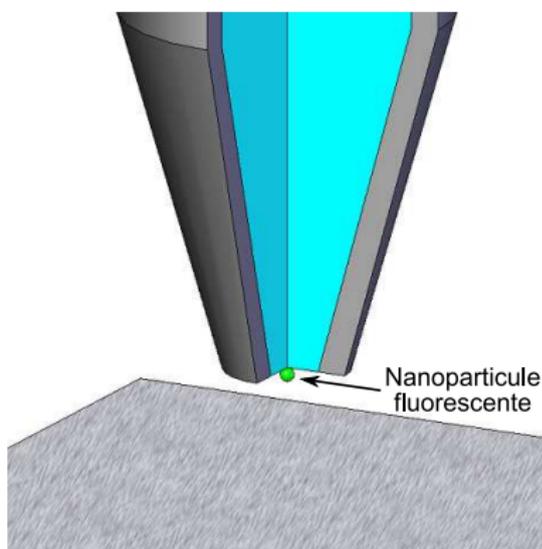
Résolution de 30 nm au mieux

E. Betzig *et al.*, *Science* **251**, 1468 (1991); K. Karrai *et al.*, *APL* **66**, 1842 (1995)

## 7. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - **Le concept de sondes actives**
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

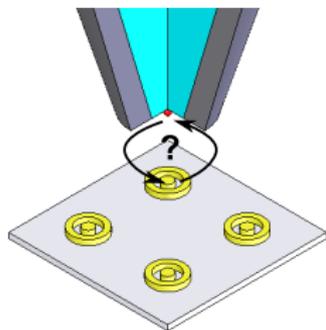
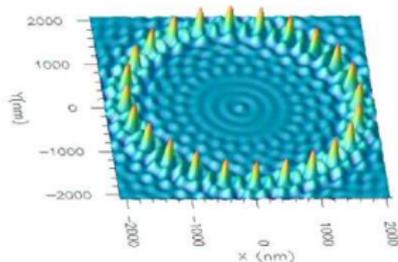
## 8. Concept de la sonde active



- Résolution en champ proche limitée par taille de la source
- Utiliser un nano-objet fluorescent

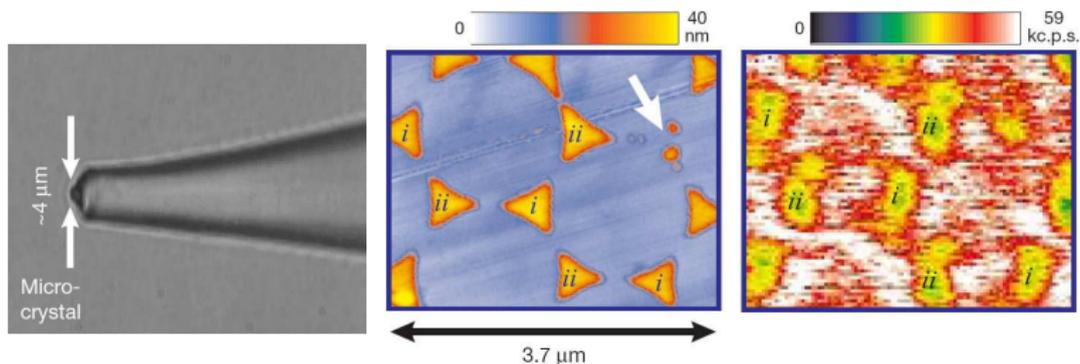
R. Kopelman *et al.*, *J. Lumin.* **48 & 49**, 871 (1991)

## 9. Juste pour améliorer la résolution ?



- Imagerie optique haute résolution
- Cartographie de la LDOS (équivalent optique du STM)  
*C. Chicanne et al., PRL 88, 097402 (2002)*
- Fortes composantes longitudinales  
*G. Bryant APL 72, 768 (1998)*
- Champ non homogène pour les excitations
- Interactions entre particules : FRET, interactions magnétiques...

## 10. Première validation expérimentale



Molécule fluorescente unique dans un microcristal

A basse température (1,4 K)

Résolution de **180 nm**

J. Michaelis *et al.*, *Nature* **405**, 325 (2000)

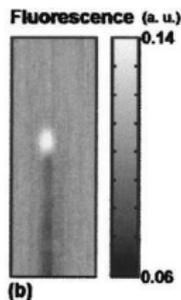
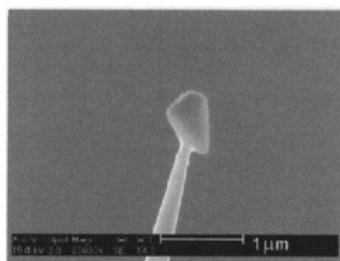
## 11. Autres exemples de sondes actives

- Particules de diamant dopées NV :  
Résolution de 300 nm

S. Kühn *et al.*, *J. Microsc.* **202**, 2 (2001)

- Verre dopé avec des terres rares :  
Résolution de 300 nm

L. Aigouy, Y. de Wilde, M. Mortier *APL* **83**,  
147 (2003)



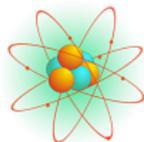
On cherche à aller plus loin !

## 12. Plan

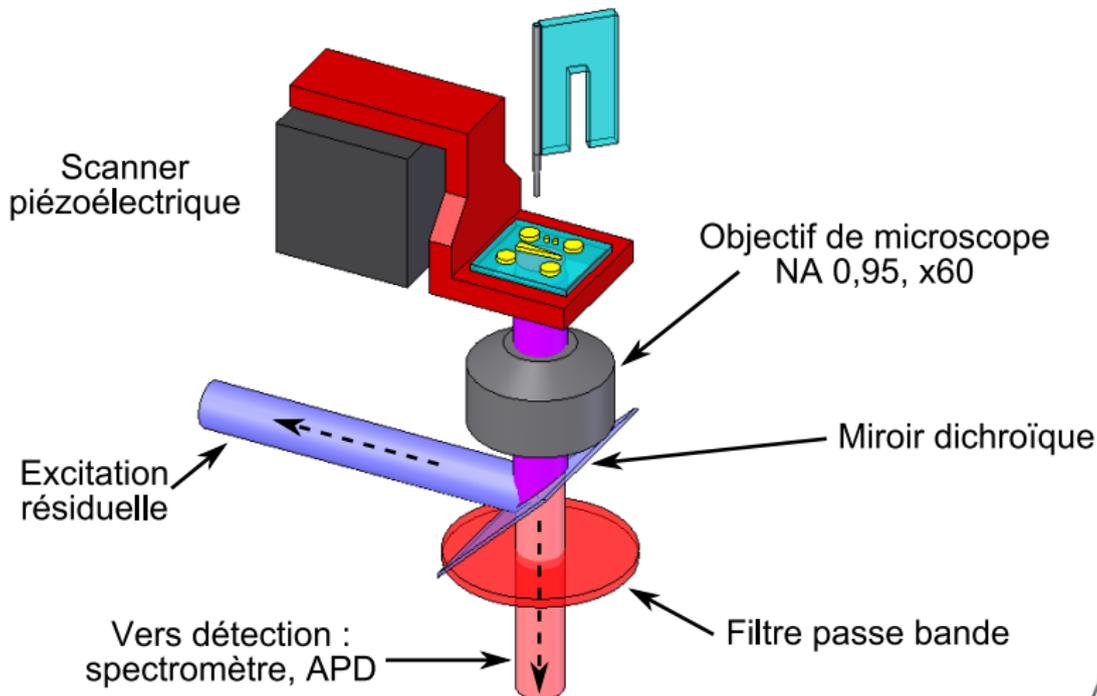
- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - **Un défi expérimental**
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 13. Verrous technologiques associés

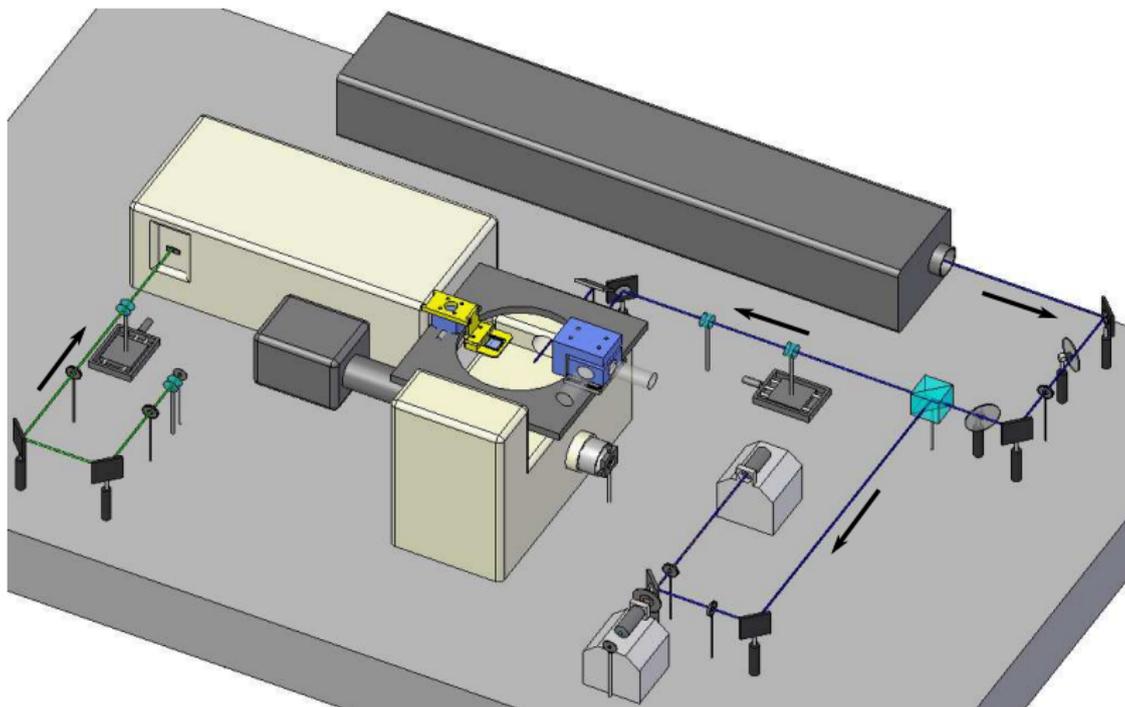
- Technique générale du champ proche : pointes substrats, microscope
- Choix de l'objet adapté : taille, propriétés d'émission
- Greffage de la particule sur la pointe



## 14. Tête du microscope



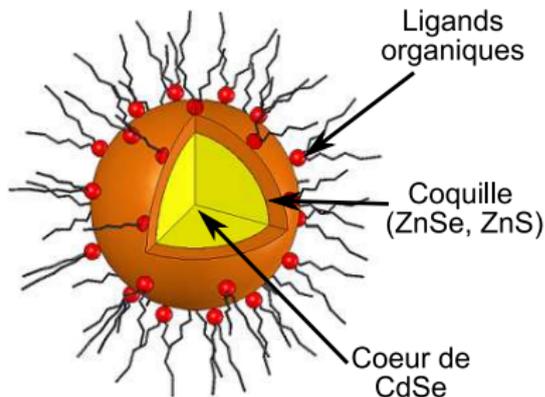
## 15. Dispositif expérimental complet



## 16. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - **Nanocristaux semiconducteurs**
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 17. Nanocristaux de CdSe/ZnSe



- Système cœur-coquille, CdSe/ZnSe
- Synthèse chimique par P. Reiss *et al.* (CEA Grenoble, France)

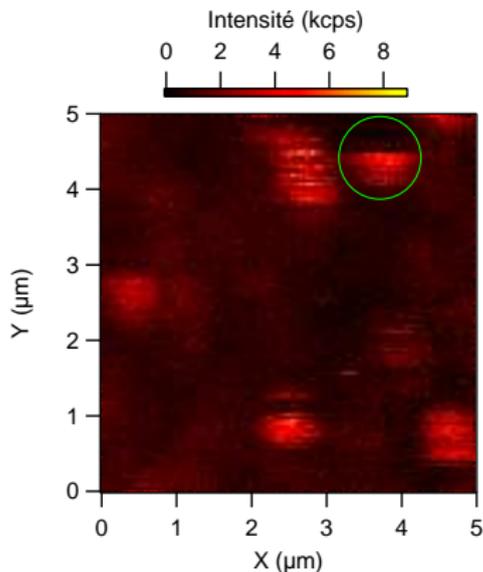
P. Reiss *et al.*, *Nano Lett.* **2**, 781 (2002)

## 18. Propriétés physiques, généralités



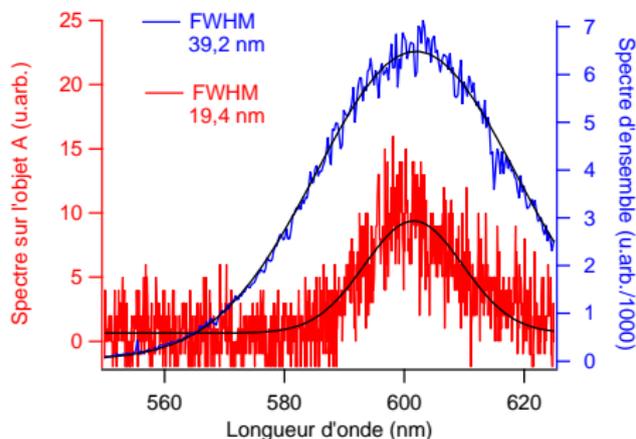
- Forte émission à température ambiante
- $\lambda$  accordable par la taille
- Taille < 5 nm pour émission visible
- Clignotement, photoblanchiment

## 19. Propriétés physiques, généralités



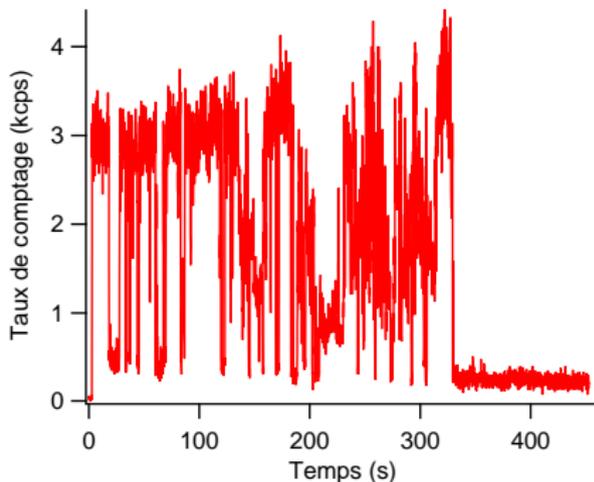
- Nanocristaux répartis sur une lamelle de verre
- Image confocale de leur fluorescence
- Excitation à 458 nm, filtrage entre 542 et 622 nm

## 20. Propriétés physiques, spectres d'émission



- Spectre d'ensemble large (FWHM > 35 nm) car distribution de taille de l'ordre de 5 %
- Spectre de l'objet unique plus fin (FWHM < 20 nm)

## 21. Propriétés physiques, clignotement et blanchiment

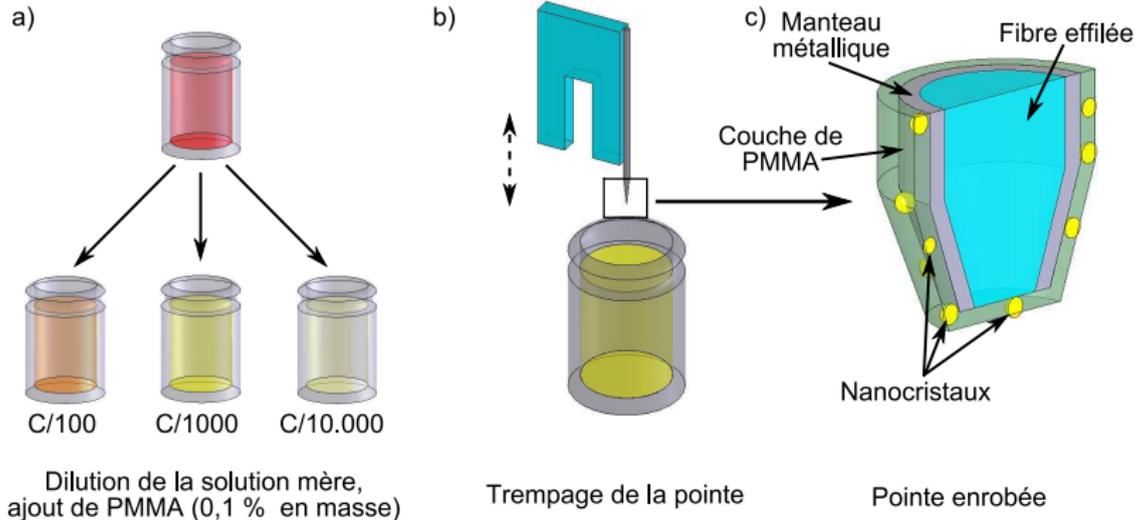


- Clignotement :  
Passage aléatoire d'un état *on*, radiatif, à un état *off*, non radiatif
- Photoblanchiment :  
Arrêt définitif de l'émission

## 22. Plan

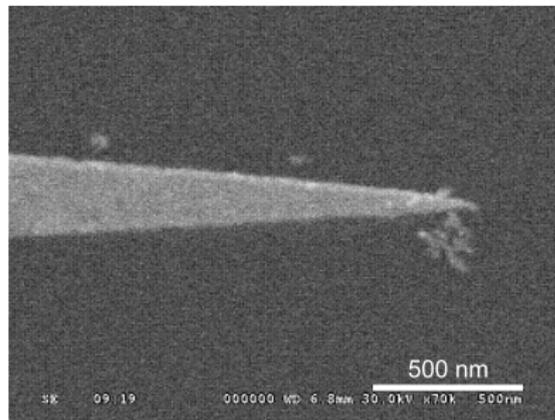
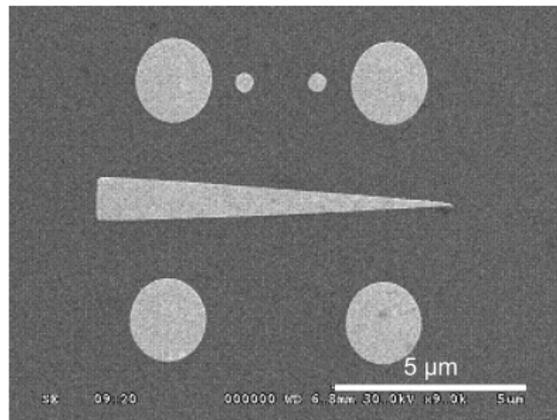
- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - **Détails expérimentaux**
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 23. Réalisation de la sonde active



N. Chevalier *et al.*, *Nanotechnology* **16**, 613 (2005)

## 24. Echantillons à imager

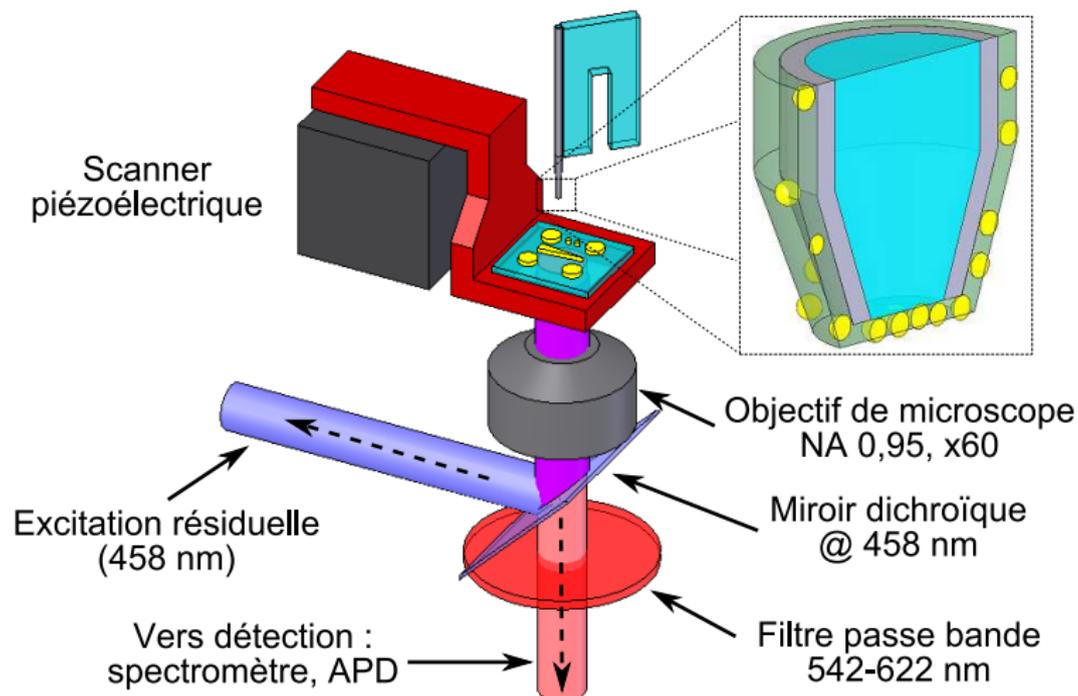


Structures d'or sur lamelles de verre  
Réalisées par lithographie électronique (EBL)  
Collaboration avec S. Maier – University of Bath (UK)

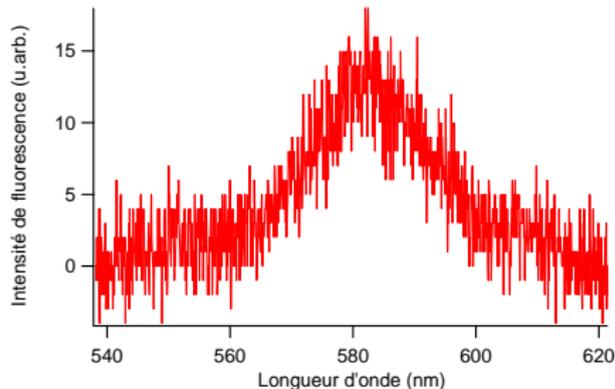
## 25. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 26. Sonde concentrée : dispositif utilisé

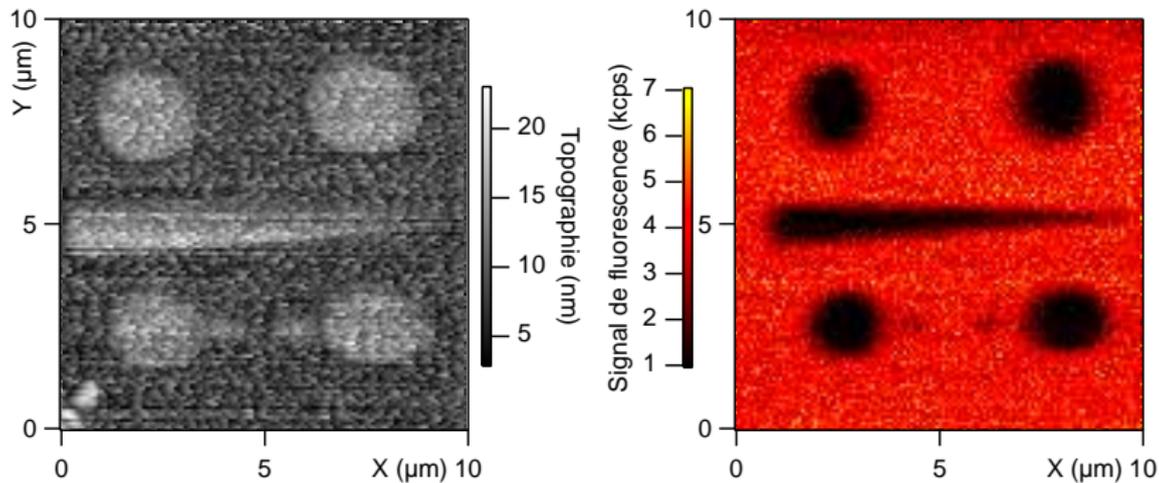


## 27. Sonde concentrée : spectre

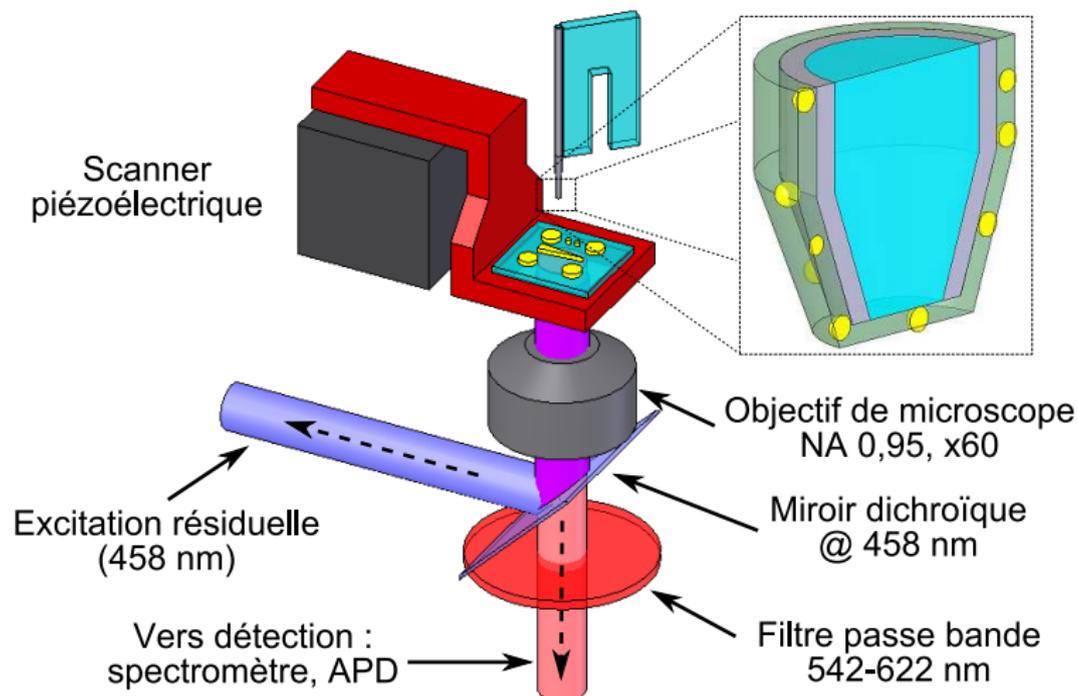


- Acquisition de spectres de fluorescence de la pointe
- Excitation  $0,16 \text{ W.cm}^{-2}$ , intégration pendant 30 s
- Raie intense correspondant aux nanocristaux

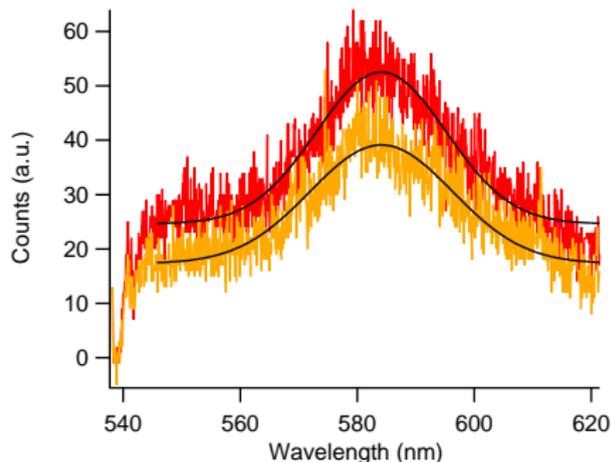
## 28. Sonde concentrée : imagerie



## 29. Nanocrystal unique : dispositif utilisé

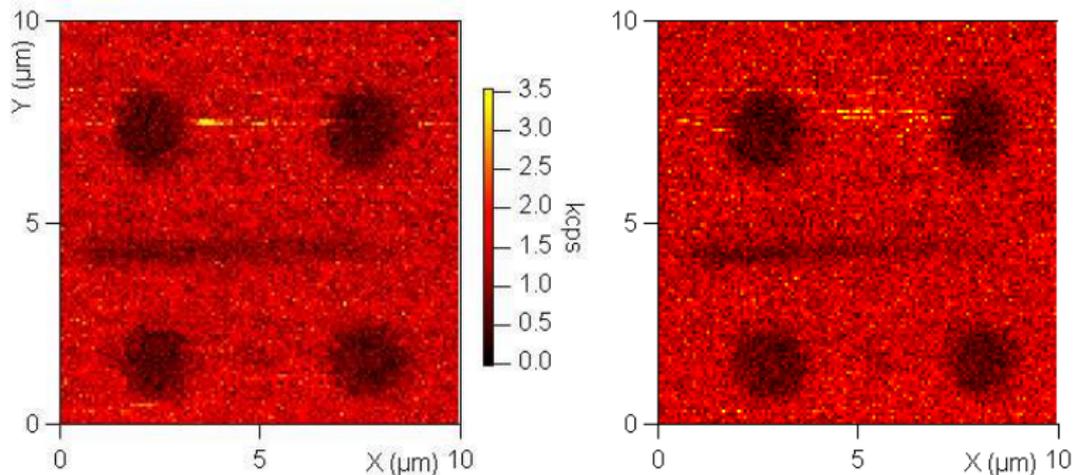


## 30. Nanocristal unique : spectres



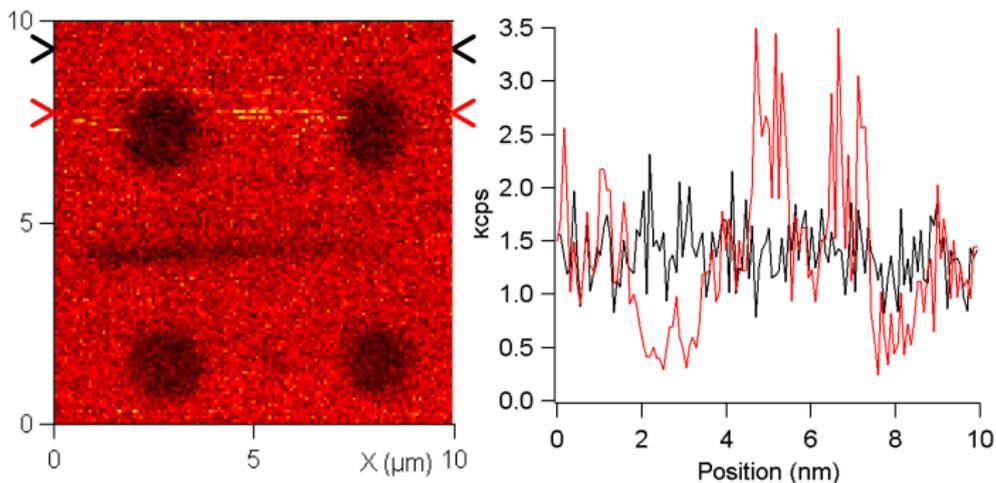
- Excitation  $800 \text{ W.cm}^{-2}$ ,  
intégration pendant une  
minute
- Spectres à FWHM inférieure à  
l'ensemble : 26,2 et 28,9 nm
- Clignotement de la  
fluorescence sur intégrations  
courtes

## 31. Nanocristal unique : imagerie



Y. Sonnefraud *et al.*, *Opt. Express* **14**, 10596 (2006)

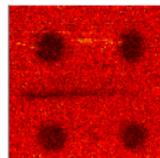
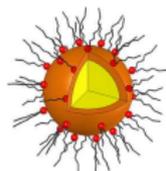
## 32. Nanocrystal unique : imagerie



Y. Sonnefraud *et al.*, *Opt. Express* **14**, 10596 (2006)

## 33. Nanocristal unique : en résumé

- Obtention d'images utilisant un nanocristal de CdSe unique
- Niveau de signal suffisant pour faire de l'imagerie
- Limitations : clignotement et blanchiment

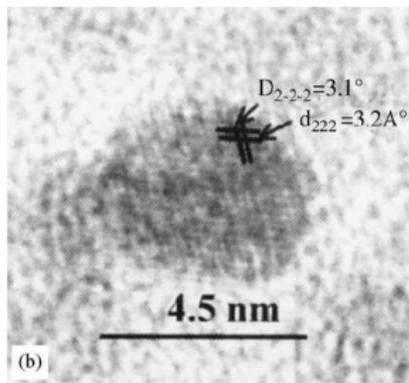


## 34. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

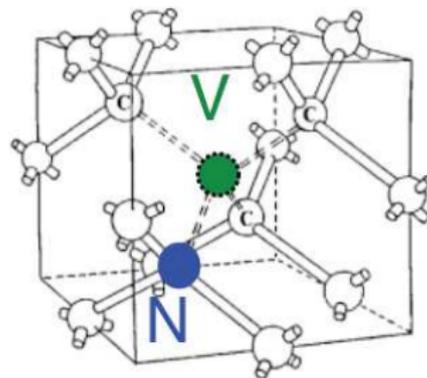
## 35. Deux alternatives prometteuses

- Oxydes de terres rares dopés  
Exemple :  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$



R. Bazzi *et al.*, *J. Lumin.* **102-103**, 445 (2003)

- Centres NV dans le diamant  
(Nitrogen-Vacancy)

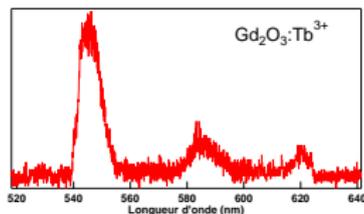


J. Martin *et al.*, *APL* **75**, 3096 (1999)

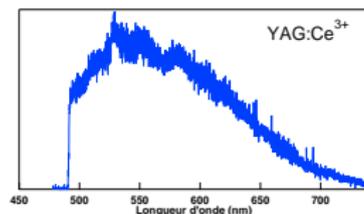
## 36. Oxydes de terres rares

Production des particules par aggrégation (LECBD)  
au LPMCN à Lyon, par Bruno Masenelli et Aurélien Cuche

Sesquioxides :  $M_2O_3 : R^{3+}$



YAG :  $Ce^{3+}$



- M et R = Eu, Er, Gd, Tb, Y...
- Durée de vie  $\tau > 1$  ms

- Forte émission ( $\tau < 100$  ns)
- Les particules luminescent

B. Masenelli *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **34**, 138 (2005)

## 37. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

## 38. Description des particules

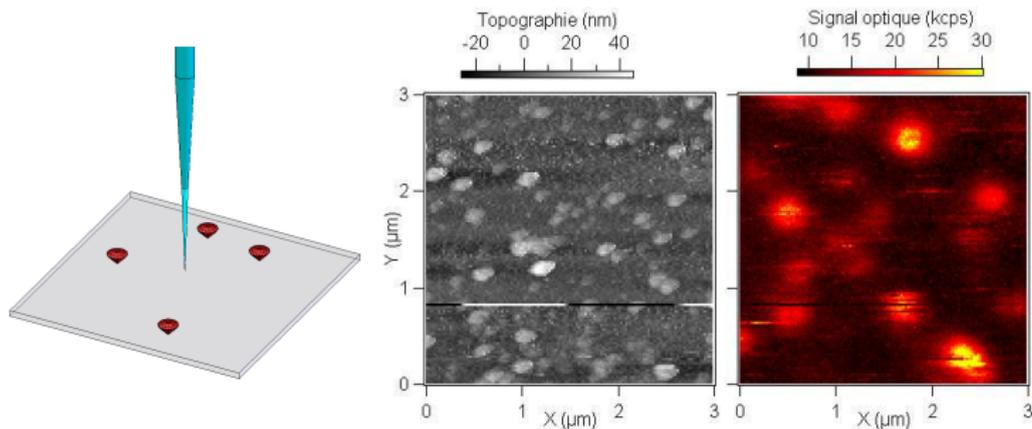


- Emission rouge/infrarouge, excitable dans le bleu/vert
- **Pas** de clignotement, **pas** de blanchiment
- Forte luminescence (durée de vie radiative d'environ 20 ns)
- Emetteur de photons uniques
- Particules < 50 nm

A. Beveratos *et al.*, *PRA* **64**(R), 061802 (2001)

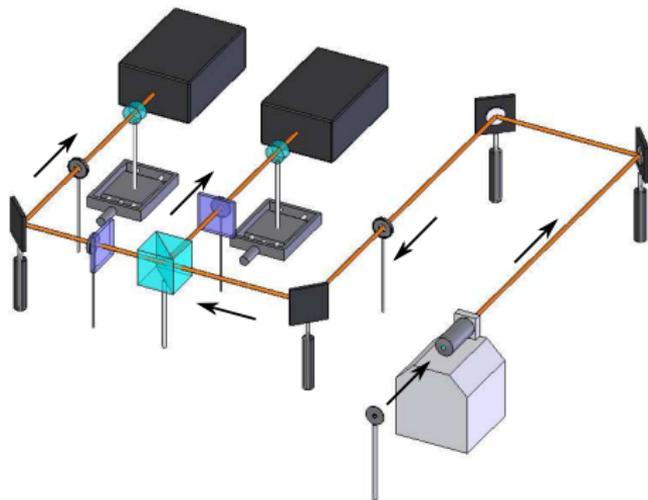
## 39. Premières manipulations...

Possible d'utiliser comme sondes actives ?  
Collaboration avec l'ENS Cachan : François Treussart



Pointe non métallisée, exc. 488 nm, filtrage entre 605 et 755 nm

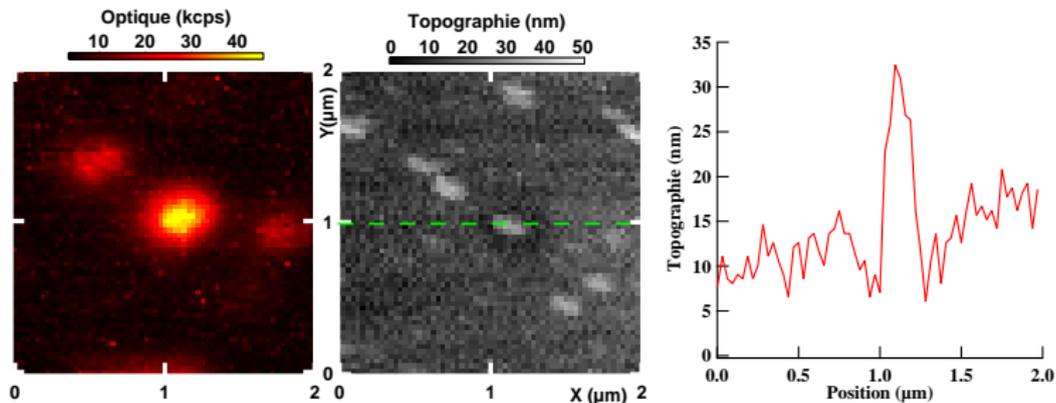
## 40. Corrélation de photons



- Corrélateur de Hanbury-Brown et Twiss
- Système *start-stop*, diagramme de corrélation
- Si émetteur unique : creux de corrélation au retard nul

R. Hanbury-Brown *et al.*, *Proc. Roy. Soc. London A* **242**, 300 (1957)

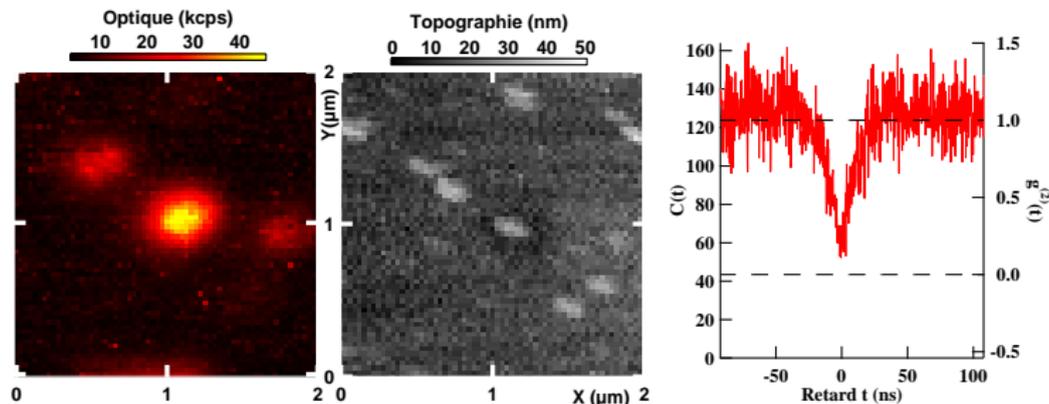
## 41. Détection d'un centre unique en NSOM



Particule de 25 nm, luminescente

Y. Sonnefraud *et al.*, soumis à Opt. Lett.

## 42. Détection d'un centre unique en NSOM



Cette particule contient un centre NV unique  
Luminescence totalement stable pendant plus d'une heure

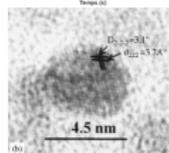
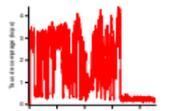
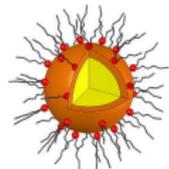
Y. Sonnefraud *et al.*, soumis à Opt. Lett.

## 43. Plan

- 1 Microscopie optique en champ proche
  - Présentation du contexte
  - Le concept de sondes actives
  - Un défi expérimental
- 2 Imagerie avec un nanocristal de CdSe unique
  - Nanocristaux semiconducteurs
  - Détails expérimentaux
  - Imagerie avec des nanocristaux
- 3 Alternatives en cours d'étude
  - Deux possibilités
  - Centres N-V dans nanodiamants
  - Conclusion

# Conclusion

- Mise au point d'un microscope NSOM/confocal adapté à la détection de très faibles signaux optiques
- Imagerie en utilisant des nanocristaux semiconducteurs, pas entièrement adaptés au moment des expériences
- Oxydes de terre rare : pas encore assez lumineuses mais suffisamment petites
- Particules de diamant dopées par des centres NV : encore un peu grosses mais un seul centre suffira.



# Perspectives

- Terres rares à creuser
- Taille des nanodiamants à réduire légèrement
- Surtout : mettre au point une méthode de greffage contrôlée (fonctionnalisation des particules et de la pointe : *select, fish and go*)

## Remerciements

**Ils ont participé à ces travaux :**

**Mon groupe à Grenoble :**

Jean-François Motte, Aurélien Cuche,  
Nicolas Chevalier, Serge Huant + tous les  
personnels techniques de SPECTRO

**Nanocristaux semiconducteurs :**

Peter Reiss, Frédéric Chandezon,  
Joël Bleuse (CEA Grenoble)

**Échantillons :**

Stefan Maier, Wei Ding, Matthew Burnett  
(University of Bath, *UK*)

**Particules de terres rares :**

Bruno Masenelli, Christophe Dujardin...  
(Université Claude Bernard, Lyon)

**Nanoparticules de diamant :**

François Treussart, Orestis Faklaris,  
Jean-François Roch (ENS Cachan)

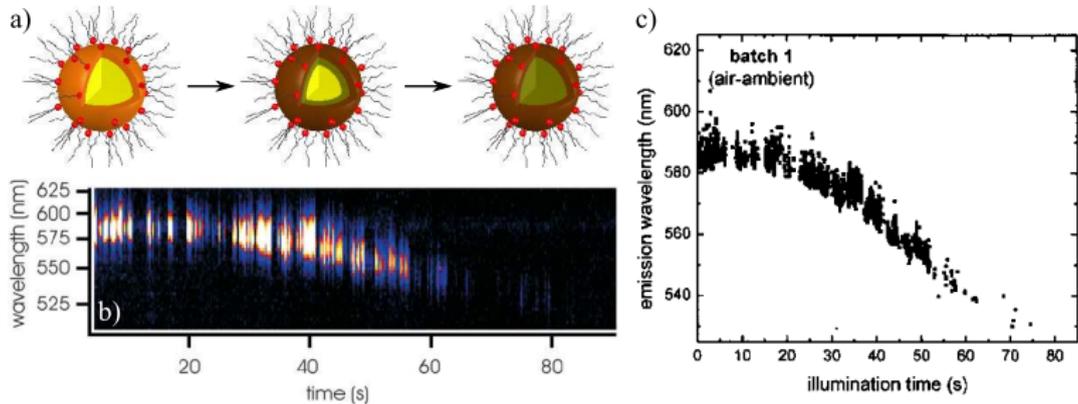
**I thank for entertaining discussions & so many other things :**

Alessandro, Alexis, Audrey, Bahram, Benoît, Camille B.,  
Camille H., Catherine, Cédric, Claire, Clément, David, Florian,  
Françoise, Frederico, Gregory, Guillaume, Hervé, Hermann,  
Hugo, Irina, Jacek, Jean-Philippe, Jennifer, Jérôme G.,  
Jérôme L., Jérôme M., Justine, Karin, La famille, Laurent,  
Lorette, Luc, Lucien, Mario, Marion, Matthieu, Michal, Miguel,  
Névine, Nicolas, Olivier, Paolo, Polo, Pierre, Raymond, Sylvain,  
Thomas, Vincent, Wilfrid, Yoan, Yvonne, et j'en oublie...

# Merci pour votre attention !



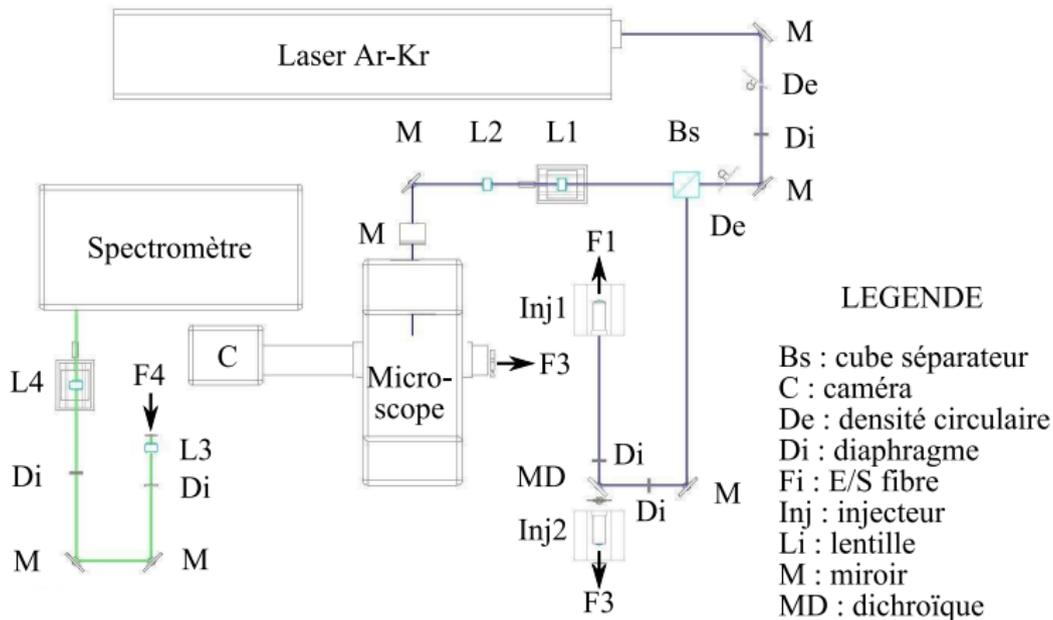
# Photoblanchiment par photo-oxydation de nanocristaux



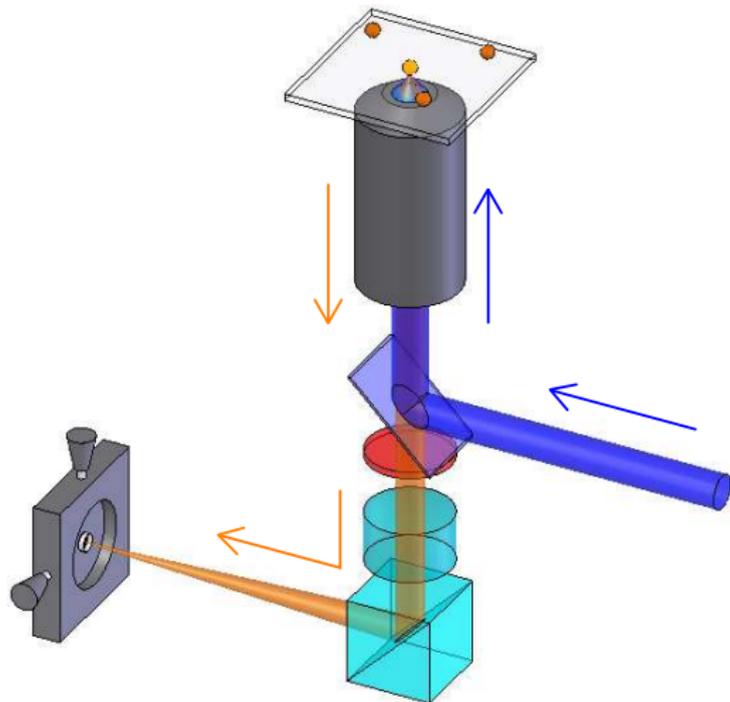
W. van Sark *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**(35), 8281 (2001)

# Dispositif de manip complet

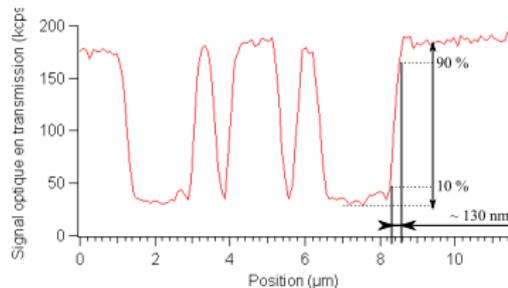
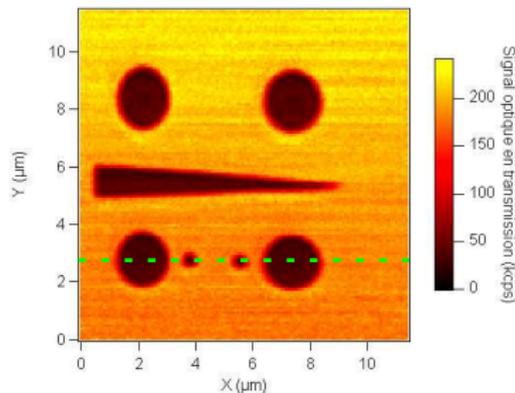
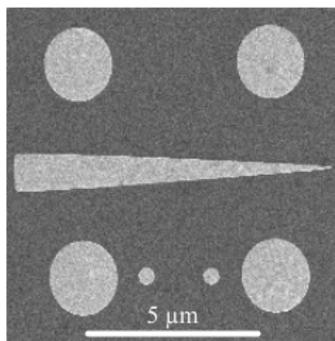
## Schéma global



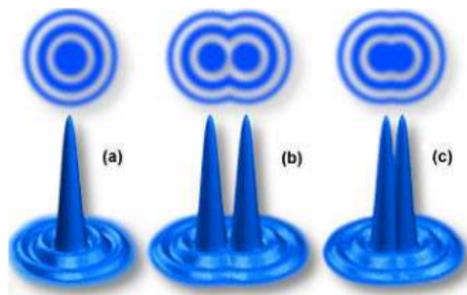
# Microscope : mode confocal, principe



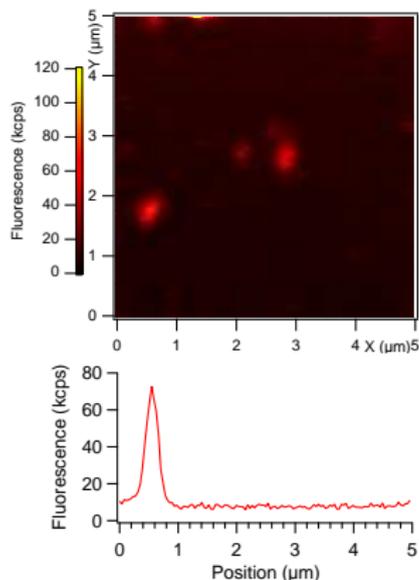
# Imagerie NSOM en transmission



# Résolution NSOM ?



- **Critère de Rayleigh** : position du premier minimum de la tache d'Airy.
- **Autre définition courante** : FWHM de l'image d'une source ponctuelle de lumière.



## Densité d'états locale

- **En STM** : la densité d'état locale électronique donne la probabilité de trouver un électron d'énergie  $\hbar\omega$  dans le volume infinitésimal sondé.
- **En électromagnétisme** : densité de probabilité de détecter le champ d'intensité ( $E^2$ ) dans le volume élémentaire sondé, associé à une énergie  $\hbar\omega$ .
- C'est une propriété intrinsèque au matériau.