THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

spécialité :

Optique et photonique

présentée

par M. **Samuel GRÉSILLON**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

Sujet de la thèse :

Microscopie optique en champ proche en transmission avec une sonde métallique : exaltation de champ et spectroscopie de nanoparticules

soutenue le **mercredi 7 juillet 1999**

devant le jury composé de :

- **A. C. Boccara**
- **D. Courjon**, rapporteur
- **P. Gadenne**
- **J-J. Greffet**, rapporteur
- **M. May**
- **J-C. Rivoal**, président
- **V. M. Shalaev**

ii

À C. Boccara, pour son accueil au laboratoire d'optique physique de l'ESPCI ;
à J. C. Rivoal et C. Boccara, pour avoir dirigé ce travail de thèse avec confiance, justesse et rigueur ;
aux membres du jury, D. Courjon et J. J. Greffet, pour avoir accepté d'en être les rapporteurs, P. Gadenne, pour ses explications et son enthousiasme, M. May, pour ses cours didactiques et très clairs d'électromagnétisme et V. M. Shalaev, pour ses idées justifées ;
aux techniciens et ingénieurs du laboratoire, F. Cassagne et F. Lejeune, pour l'électronique, R. Nahoum, M. Leliboux et P. Piard, pour la mécanique ;
à toute l'équipe de champ proche optique, L. Aigouy, S. Ducourtieux, A. Lahrech et J. C. Rivoal, sans oublier B. Brondin, G. Carbone, A. Gueguen et B. Zappone, pour un travail en commun qui fut très agréable ;
à l'équipe de Y. Chen du L2M de Bagneux, celles du LASIM et du DPM de l'université Lyon I et celle de P. Gadenne du LMOV de l'université de Versailles-Saint Quentin, pour leurs collaborations fructueuses ;
à P. Gleyzes, que je regrette et sans qui cette thèse ne serait pas, ainsi qu'à R. Bachelot et à H. Cory, pour avoir inspiré ce travail ;
à tous les membres du laboratoire, je ne puis essayer de les citer sans en oublier quelques uns, ce qui serait facheux, aucun n'ayant jamais manqué d'apporter son aide à mon travail, notamment S. Grauby, S. Lévêque, V. Loriette et V. Reita qui ont relu et critiqué ce manuscrit, pour l'ambiance vive, studieuse et chaleureuse qui règne dans le couloir du premier étage du batiment C ;
à mes proches, ma famille et mes amis, pour leur présence et leur appui ;

merci.

Sommaire

I La microscopie optique en champ proche 1

1 Les microscopies à sondes locales 3

1.1 La barrière de la diffraction 3

1.2 Les sondes locales 3

2 Le « SNOM » : un aperçu 5

2.1 Une microscopie à sonde locale 5

2.2 Les sondes du champ proche optique 7

2.3 Applications récentes 10

II Microscopie en transmission : montage et origine du signal 11

1 Le montage en transmission 15

1.1 Le microscope « AFM » 15

1.2 Le « SNOM » 22

2 Origine du signal optique 35

2.1 Les théories de l'effet de pointe 35

2.2 Vérifications expérimentales 42

III Contrastes en champ proche optique : la transmission 49

1 Marche de chrome : un système modèle 53

1.1 Présentation de l'expérience 53
1.2 Images et profils « SNOM » 54
1.3 Modélisations 57
1.4 Utilisation d'un analyseur 78
1.5 Origine du signal 79

2 Magnéto-optique **81**
2.1 Présentation de l'expérience 81
2.2 Résultats et commentaires 86

3 Agrégats d'or dans une matrice transparente **89**
3.1 Présentation de l'expérience 89
3.2 Résultats et commentaires 91

IV Localisation du champ électromagnétique **99**

1 Les échantillons **103**
1.1 Description de l'échantillon 103
1.2 Intérêts des films « semi-continus » 105

2 Champ proche optique à différentes λ **113**
2.1 Montages utilisés 114
2.2 Profils optiques 117

3 Mesures « spectroscopiques » locales **121**
3.1 Principes de ces mesures 122
3.2 Images « SNOM » 126
3.3 « Spectroscopie SNOM » en point fixe 127

V Conclusions et annexe **131**

Introduction

Les progrès récents de la microscopie en champ proche ont amélioré les connaissances de la physique sub-micronique. La microscopie en champ proche optique permet aujourd'hui de mesurer des propriétés optiques avec une résolution de quelques nanomètres. Ce travail de thèse est basé sur la réalisation et la compréhension du fonctionnement d'un microscope en champ proche optique, en mode transmission. Ce microscope utilise une sonde métallique qui vient localement diffuser le champ électromagnétique qui règne à la surface de l'échantillon. Cette méthode de détection du champ proche optique permet d'obtenir des résolutions rarement atteintes. Avec ce microscope nous étudions de nombreux phénomènes physiques, tant du point de vue fondamental que de leurs applications.

Nous traiterons succintement des autres approches de microscopie à sonde locale, notamment de la microscopie en champ proche optique qui est à l'origine de notre travail.

Ceci nous permettra d'introduire la description du montage spécifique que nous avons réalisé, à laquelle nous avons joint quelques explications et résultats d'expériences, ceux-ci permettant de tester les modèles qui ont été développés ces dernières années au laboratoire afin d'expliquer l'origine du signal dans notre configuration.

Dans une troisième partie nous traiterons des contrastes en champ proche optique par le biais des expériences que nous avons réalisées, avec ce montage fonctionnant en transmission, sur un système modèle ainsi que sur des agrégats et des multi-couches magnétiques.

Enfin la quatrième et dernière partie de ce travail est exclusivement consacrée à la caractérisation de la localisation de l'exaltation du champ électromagnétique dans des structures métalliques aléatoires et à la validation des modèles théoriques développés afin d'expliquer ces exaltations.

Première partie

La microscopie optique en champ proche

Chapitre 1

Les microscopies à sondes locales

1.1 La barrière de la diffraction

La microscopie a longtemps été confrontée à une limite réputée infranchissable, celle due à la diffraction qui limite la résolution spatiale transversale des microscopes optiques conventionnels à environ un micromètre, correspondant à peu près à la longueur d'onde de la lumière visible. Le développement du microscope électronique a été une première étape qui révolutionna la microscopie. L'utilisation d'un faisceau d'électrons en lieu et place d'une source lumineuse a permis d'obtenir des résolutions nanométriques. L'amélioration de la résolution a été obtenue en diminuant la longueur d'onde ($\lambda_{electron} \ll \lambda_{photon}$). Néanmoins le microscope atteint rarement la résolution limite imposée par la diffraction. L'effet de la diffraction est négligeable devant les aberrations géométriques et les contraintes qui découlent des hautes énergies mises en jeu dans cet appareil.

1.2 Les sondes locales

E. H. Synge fut sans doute le premier à proposer de sonder l'échantillon à une distance très faible par rapport à la surface (très faible par rapport à la longueur d'onde) afin de s'abstraire de la diffraction, tout en évitant l'effet de la propagation des ondes en champ lointain [1]. Cette idée d'une sonde locale n'a pu être mise en

pratique qu'après que les techniques de positionnement et de fabrication ont permis de contrôler des déplacements sur des distances très inférieures au micromètre.

En 1982, le laboratoire de recherche d'IBM à Zurich publie coup sur coup deux articles qui annoncent le contrôle de l'effet tunnel [2] et son utilisation dans la réalisation d'un microscope capable d'atteindre une résolution atomique [3]. Le microscope à effet tunnel(STM) est constitué d'une pointe métallique très effilée qui est déplacée par un système piezo-électrique au dessus d'un échantillon conducteur, de telle sorte que les nuages électroniques du dernier atome de la pointe et du plus proche atome de la surface se recouvrent. Lorsque l'on applique une faible différence de potentiel entre la pointe et la surface de l'échantillon, il apparaît un courant tunnel dont l'intensité décroît exponentiellement lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon augmente. L'enregistrement du courant tunnel, pendant un balayage de la surface par la pointe, fournit des informations sur la topographie et la composition de la surface. L'invention de ce microscope valut à G. Binnig et à H. Rohrer d'obtenir le prix Nobel en 1986.

Cette même année, G. Binnig présentait, avec Ch. Gerber, co-inventeur du STM, et C. F. Quate, le principe du microscope à force atomique(AFM) [4]. Ce microscope utilise une pointe solidaire d'un levier jouant le rôle de ressort pour détecter les forces agissant entre l'extrémité de la pointe et les atomes les plus proches de l'échantillon. Au cours d'un balayage de la surface de l'échantillon, la mesure de la flexion de la lame ou de l'effet des forces sur son amplitude d'oscillation(lorsque le levier est excité à une fréquence proche de sa fréquence de résonance) donne une information sur l'état de la surface. Ces deux microscopies à sondes locales permettent d'obtenir des résolutions atomiques.

Chapitre 2

Le « SNOM » : un aperçu

2.1 Une microscopie à sonde locale

2.1.1 Une idée ancienne pour des réalisations récentes

Sonder localement le champ électromagnétique

Si les techniques de microscopies à sondes locales comme l'AFM (Atomic Force Microscope ou en français Microscope à force atomique) et le STM (Scanning Tunneling Microscope ou en français Microscope à effet tunnel) ont montré qu'elles étaient capables d'excellentes résolutions pour l'analyse de nombreux problèmes physiques, elles ne permettent pas d'avoir directement accès aux propriétés optiques des matériaux, qui sont pourtant parmi les propriétés les plus étudiées, sinon les plus spectaculaires. Du fait d'une confusion entre le principe d'incertitude de Heisenberg et le critère de Rayleigh, le phénomène de diffraction qui limite la résolution spatiale de la microscopie classique à la demi-longueur d'onde a longtemps été considéré comme infranchissable. Pourtant le principe d'incertitude $\Delta x \cdot \Delta k_x \geq 2\pi$ n'interdit pas que la résolution spatiale sur la composante du vecteur d'onde k_x soit très petite devant λ. Mais il faut alors que Δk_x (la précision sur les valeurs de k_x) soit très grand devant $2\pi/\lambda = k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ donc que k_z ou k_y soit complexe, c'est-à-dire que l'onde soit évanescente [5]. Afin de sonder le champ évanescent confiné à la surface des objets, E. H. Synge eut l'idée dès 1928 d'utiliser un écran métallique percé d'un

trou de quelques nanomètres de diamètre, de l'éclairer et de l'approcher à quelques nanomètres de la surface à étudier. Les deux points essentiels pour obtenir une bonne résolution sont la taille du trou et la distance entre l'écran et la surface. Le trou joue le rôle d'une nano-source optique. Pour que cette nano-source soit efficace, il faut placer l'écran dans le champ proche de la surface ; la distance qui les sépare doit être inférieure à $\lambda/10$, où λ est la longueur d'onde d'éclairement. La technique que E. H. Synge proposait pour approcher l'écran de la surface n'a malheureusement jamais pu être appliquée à cette étude [1].

L'idée d'une source locale de diamètre très inférieur à la longueur d'onde a été mise en pratique pour la première fois par E. A. Ash et G. Nichols en 1972 dans le domaine des micro-ondes($\lambda = 30\ mm$). Avec une ouverture de $1,5\ mm$ de diamètre ils démontrent une résolution de $\lambda/60$ [6]. Douze ans plus tard, D. W. Pohl, W. Denk et M. Lanz appliquent pour la première fois cette idée au domaine visible. La source qu'ils utilisent est une pointe de quartz taillée à l'acide fluorhydrique et recouverte d'aluminium qui confine la lumière d'un laser à argon ($\lambda = 488nm$) à son extrémité. La détection se fait ensuite avec un microscope conventionnel. Ils nomment l'appareil qu'ils ont conçu « stéthoscope optique», du nom de cet instrument médical qui localise la source des sons avec une résolution meilleure que $\lambda/1000$ [7]. On notera qu'à la même époque G. A. Massey montre avec un formalisme d'optique de Fourier que cette technique d'illumination permet une résolution limite d'une trentaine de nanomètres [8]. Cette limite ultime est imposée par l'épaisseur de peau du métal servant d'écran. En 1986, E. Betzig et ses collaborateurs de l'université de Cornell proposent d'utiliser la pointe non plus pour illuminer localement mais afin de collecter le champ local. Leur sonde est une micro-pipette métallisée avec laquelle ils observent des sites de fluorescence en champ proche. L'illumination peut se faire de façon conventionnelle, par exemple avec un objectif de microscope. Ils appellent leur microscope NSOM, de l'anglais « Near-field Scanning Optical Microscope ». Aujourd'hui, l'acronyme usuel pour tous les types de microscopes qui sondent le champ proche optique est SNOM, de l'anglais « Scanning Near-field Optical Microscope », une légère modification du nom proposé par E. Betzig [9]. Par la suite il nous arrivera d'utiliser ce terme plutôt que sa traduction en français « microscope en champ proche optique» , pour lequel il

n'existe pas d'abréviation usuelle.

Différents types de « SNOM »

Nous avons vu qu'il existait deux modes majeurs de fonctionnement de ces microscopes, le premier mode dans lequel la nano-ouverture sert à illuminer localement l'échantillon et dans lequel la collection se fait de façon classique, on pourra alors parler de nano-source. Dans le deuxième mode la petite ouverture permet de collecter localement un champ créé par une illumination de type « champ lointain » , c'est-à-dire une illumination qui est à grande distance de l'échantillon par rapport à la longueur d'onde d'éclairement. Depuis 1989 il existe un troisième mode de fonctionnement, inventé simultanément et indépendamment par trois équipes, celle de D. Courjon à Besançon [10], celle de F. de Fornel et J. P. Goudonnet à Dijon [11] et celle de R. C. Reddick aux Etats-Unis d'Amérique [12]. Ce mode, que l'on nomme souvent PSTM, de l'anglais « Photon Scanning Tunneling Microscope» , se distingue des deux précédents par sa technique d'illumination. Ici la surface de l'échantillon baigne dans un champ évanescent généré par réflexion totale interne sur un prisme auquel est fixé l'échantillon à observer. Dans cette technique, la sonde ne vient plus seulement collecter le champ à la surface, elle vient aussi frustrer le champ évanescent. Ce mode opératoire a l'avantage de travailler en fond noir; c'est-à-dire que ce type de microscope n'est en principe sensible qu'au champ diffusé par l'apex de la sonde. C'est dans ce mode que l'équipe de l'université de Bourgogne à Dijon a réalisé les premières images en champ proche optique dans le proche infra-rouge(à $\lambda = 1,3\mu m$) [13].

2.2 Les sondes du champ proche optique

2.2.1 Les sondes diélectriques

Les différentes pointes diélectriques

Afin de réaliser une configuration similaire à celle d'un écran métallique percé d'un trou, qui est la configuration typique des sondes de champ proche optique, différentes techniques ont été développées. Toutes tendent à produire une ouverture

ne dépassant pas les trente nanomètres de diamètre et située à l'extrémité d'un écran le plus convexe possible, ceci afin que le trou ainsi formé puisse s'approcher au plus près des surfaces. C'est pourquoi la grande majorité des sondes sont des pointes. Ces pointes sont diélectriques ou creuses pour que le champ électromagnétique puisse se propager à l'intérieur. Elles sont habituellement recouvertes de métal afin de faire «écran» et leur l'extrémité est ouverte(c'est le «trou» par où passe la lumière). Depuis le cristal de quartz de D. W. Pohl [7], deux principaux types de sondes sont utilisés, la micro-pipette en verre introduite par E. Betzig et ses collaborateurs [14] et la fibre optique monomode étirée introduite par l'équipe de l'Université de Franche-Comté à Besançon [10]. Ce dernier type de pointe est aujourd'hui commercialisé.

Efficacité des sondes diélectriques

Ces sondes peuvent être ou non entourées de métal à leur extrémité. En effet on peut très bien considérer que l'extrémité d'une sonde non métallisée agira comme une particule diffusante frustrant localement le champ évanescent, et c'est alors le diamètre de cette extrémité qui donnera la résolution de l'appareil. Cette résolution peut être aussi petite que l'extrémité de la sonde. Pour des sondes recouvertes de métal, et comme l'a prévu G. A. Massey [8], l'épaisseur de peau de l'écran métallique et la répartition de champ autour de la pointe donnent une limite minimale à la résolution, typiquement de l'ordre de 30 nm. Malheureusement l'efficacité de ces sondes est faible. L'extrémité de ces fibres ou de ces micropipettes étirées est très inférieure à la longueur d'onde d'illumination, donc le champ électromagnétique se propage au-delà de la fréquence de coupure du guide d'onde. Ceci réduit considérablement l'efficacité de collection ou de d'illumination de ces sondes. Un autre désavantage de ces sondes est leur préparation, qui est longue et coûteuse. Les sondes artisanales nécessitent souvent plus d'une demi-journée de préparation, et les sondes commerciales coûtent plus de 500 francs.

2.2.2 Les sondes métalliques

L'utilisation d'une sonde métallique pour détecter le champ proche optique part de l'idée que cette sonde va diffuser localement le champ électromagnétique. Elle a

été évoquée par A. C. Boccara en 1988[1] et par H. K. Wickramasinghe deux ans plus tard dans un brevet américain[2]. Comme cette technique n'utilise plus de guide pour illuminer ou collecter, elle permet d'améliorer la résolution et l'efficacité des microscopes en champ proche optique. Les sondes sont des pointes pleines que l'on peut en principe tailler aussi finement que l'on veut. La résolution ne dépend plus de l'épaisseur de peau mais du rayon de courbure de la pointe. Leur efficacité ne dépend plus que de leur géométrie et de l'efficacité de diffusion du métal utilisé. Elle est, en général, moins dépendante de la longueur d'onde. Le tungstène, par exemple, a une efficacité de diffusion à peu près constante sur tout le domaine visible et le proche infra-rouge. Ces sondes permettent donc de faire des études spectroscopiques sur un domaine plus étendu que ne le permettent les fibres optiques. L'utilisation du tungstène pour réaliser des sondes de champ proche optique est facilitée par le fait qu'il sert déjà pour les pointes des microscopes à effet tunnel.

Sur des goutelettes de liquide d'indice dispersées sur une surface de mica, H. K. Wickramasinghe et ses collaborateurs ont présenté en 1995 une résolution record de 1 nm avec un microscope interférométrique utilisant la sonde métallique comme bras de l'interféromètre [15]. Cette résolution est, depuis, âprement discutée [16]. R. Bachelot, P. Gleyzes et A. C. Boccara au Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI ont montré une résolution de 15 nm à $\lambda = 670$ nm sur des sillons de silicium gravés dans l'or, et ceci en utilisant une pointe de tungstène comme sonde du champ proche optique [17]. La même technique utilisée dans l'infra-rouge ($\lambda = 10,6$ μm) a montré que la résolution ne dépendait pas de la longueur d'onde [18]. Ces deux résultats, obtenus en mode réflexion, sont à l'origine du travail de thèse que nous présentons ici et qui a consisté à étendre à la transmission la bonne résolution obtenue sur des échantillons réfléchissants.

Il existe d'autres types de sondes, moins courantes. Yasushi Ynouye et Satoshi Kawata ont réalisé une étude similaire à celle de R. Bachelot en utilisant une pointe en platine-iridium [19]. Ils annoncent une résolution limite de $\lambda/100$. La même équipe ainsi que Lars Malmqvist et Hans M. Hertz ont utilisé des particules piégées dans le

1. A. C. Boccara, contrat MRT No 88 P0 249. France 1988.
2. H. K. Wickramasinghe et C. C. Williams, U.S. Patent No 4 947 034, 7 août 1990.

champ de forces radiatives créé par un faisceau laser focalisé [20, 21]. J. Koglin, U. C. Fischer et H. Fuchs utilisent une pointe diélectrique tétraédrique [22] afin d'éclairer localement leurs échantillons. D'autres encore se servent des pointes de microscopes à effet tunnel afin de perturber des plasmons de surface [23].

2.3 Applications récentes

Depuis les travaux pionniers de Eric Betzig et de ses collaborateurs sur la détection de molécules uniques [24] et ceux de U. C. Fischer et D. W. Pohl sur l'observation du plasmon de surface d'une particule [25], la microscopie optique en champ proche a été appliquée à la spectroscopie de molécules uniques [26] et à la fluorescence à deux photons [27]. Elle a aussi été appliquée à l'étude de matériaux magnéto-optiques [28, 29], et elle a permis de vérifier certaines prévisions théoriques sur des structures fractales [30]. La microscopie optique de champ proche est entrée maintenant dans une phase d'applications nombreuses et variées. Il existe au moins cinq sociétés qui commercialisent des microscopes optiques en champ proche. Celui-ci est devenu un outil d'analyse, au même titre que le microscope électronique à balayage et le microscope à effet tunnel. Pourtant de nombreux problèmes subsistent. Il n'existe toujours pas de description claire de l'origine du signal dans la microscopie de champ proche optique. L'interaction entre la sonde et la surface n'est pas bien comprise.

Deuxième partie

Microscopie en transmission : montage et origine du signal

Le montage que nous avons réalisé diffère des précédents montages du laboratoire par l'origine de l'illumination. Les montages du laboratoire étaient et sont toujours inadaptés à l'étude de la transmission. Même si, a priori, il peut sembler simple d'étudier des matériaux transparents avec la même technique, la conception d'un système permettant cette étude pose des problèmes conceptuels et pratiques que nous avons, pour certains du moins, mis beaucoup de temps à résoudre. Après avoir développé des modèles qui nous ont permis de comprendre pourquoi les microscopes conçus au laboratoire fonctionnaient aussi bien, sinon mieux, que leurs concurrents directs utilisant des sondes diélectriques, nous avons essayé de montrer que ces analyses sont correctement adaptées pour décrire le fonctionnement du nouveau montage.

Chapitre 1

Montage du microscope en transmission

Par son principe, ce montage ne diffère pas des précédents [31]. Une même sonde métallique sert à mesurer la topographie de la surface ainsi que le champ proche optique.

1.1 Le microscope « AFM »

La mesure de la topographie par microscopie à force atomique (AFM) sert de base au microscope. Ce sont les contraintes liées à son fonctionnement qui vont imposer la structure de l'appareil.

1.1.1 Montage du microscope AFM

La sonde du signal de force atomique

La sonde du microscope à force atomique est une tige de tungstène coudée dont l'extrémité verticale est taillée en pointe par électrochimie. La taille de ces tiges est effectuée par une méthode similaire à celle utilisée pour l'obtention de pointes pour la microscopie à effet tunnel [32], excepté que les pointes que nous cherchons à fabriquer sont plus effilées. Cette tige est collée à son extrémité horizontale sur une céramique

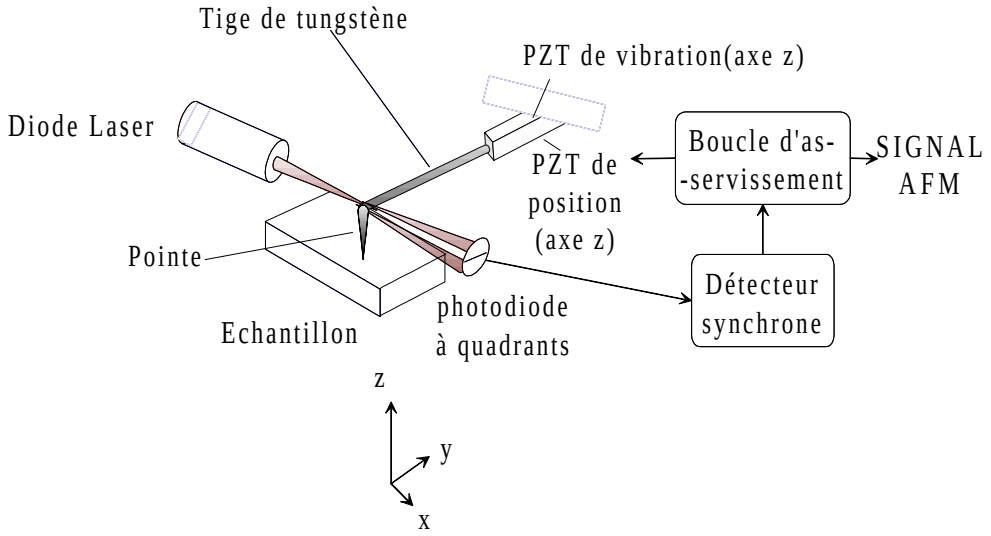


FIG. 1.1 – *Montage du microscope à force atomique (AFM). PZT signifie céramique piezo-électrique, signal AFM est mis pour signal de force atomique.*

piezo-électrique, appelé «PZT de vibration» sur la figure 1.1 page 16. Cette céramique est excitée par un générateur de tension sinusoïdale qui fait osciller la tige, dont les caractéristiques mécaniques sont celles d'un levier, 50Hz en dessous de sa fréquence de résonance. Un des principaux avantages d'une fréquence d'excitation proche de celle de la résonance est qu'alors la tige est très sensible aux interactions entre son extrémité effilée, « la pointe» , et la surface de l'échantillon.

Suite aux travaux de P. Gleyzes, P. K. Kuo et A. C. Boccara [33] nous avons choisi de faire osciller ce levier à une fréquence légèrement moindre que sa fréquence de résonance afin d'éviter les problémes liés à la bistabilité de la tige lorsque l'apex de la pointe se trouve au contact avec une surface. La longueur du levier est choisie afin que sa fréquence de résonance soit autour de 5 kHz. Il faut que la fréquence de résonance soit suffisament élevée pour éviter les bruits mécaniques qui perturbent l'oscillation, donc il est nécessaire que le levier soit assez court (la fréquence de résonance f_r d'un levier est inversement proportionnelle à la racine carré de sa longueur l : $f_r = 1/2\pi\sqrt{k/Sl\mu}$, où k est la raideur du levier, S sa section droite et μ sa masse volumique [34]). D'autre part, il faut que le levier soit suffisament long, afin que l'oscillation de la pointe soit la plus verticale possible. Si le levier est trop court l'extrémité verticale effilée a une oscillation latérale trop importante, ce qui peut provoquer des problèmes de frictions sur les surfaces en contact avec cette extrémité, et une mauvaise définition de la position de la pointe.

Cette tige et la céramique sont fixées à une autre céramique piezo-électrique de positionnement dite « PZT de position » sur la figure 1.1 page 16, qui permet de placer l'extrémité de la pointe au contact de la surface à explorer. En fonctionnement l'extrémité effilée de la tige vient au contact de la surface à étudier. L'amplitude d'oscillation du levier est détectée optiquement et maintenue constante par un asservissement de position. Le signal d'asservissement donne une information sur la forme de la surface.

Détection de l'amplitude de vibration de la sonde

Le faisceau horizontal d'une diode laser (à la longueur d'onde $\lambda = 780\ nm$) est focalisé devant la tige de tungstène et est coupé en deux par le bras du levier. Une

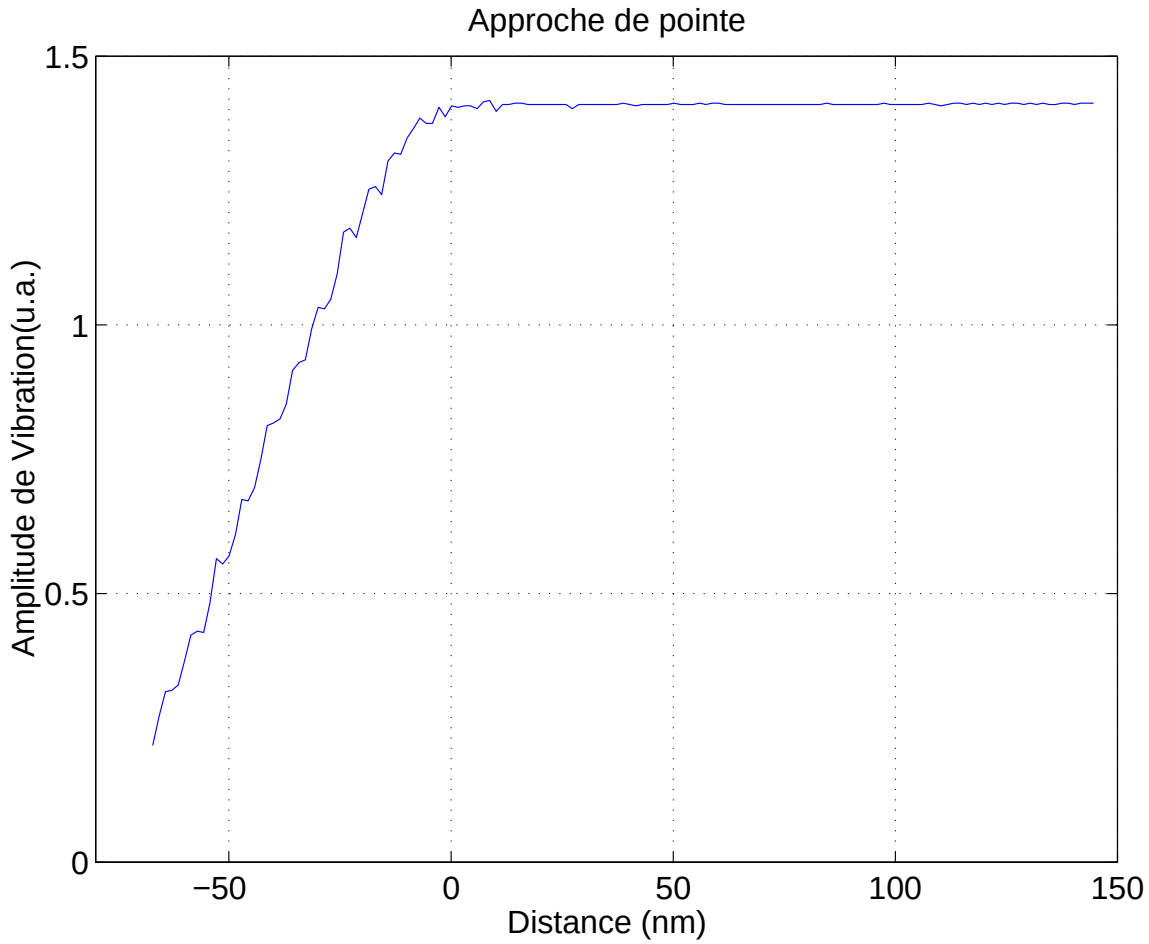


FIG. 1.2 – *Variation de l'amplitude d'oscillation de la tige de tungstène en fonction de la distance entre la pointe et la surface. La distance entre la pointe et la surface est controlée par la céramique piezo-électrique de positionnement. Cette distance est arbitrairement fixée à zéro lorsque la pointe entre en interaction avec la surface. L'amplitude de l'oscillation de la tige est de 75 nm lorsque la pointe n'est pas en interaction avec la surface.*

lame quart-d'onde est placée après la diode laser afin d'éviter les retours dans la cavité laser de faisceaux réfléchis sur le bras de levier métallique, qui peuvent provoquer des changements de modes de la cavité laser, etc... La détection simultanée des deux parties du faisceau est réalisée avec une photodiode à quadrants au silicium. Chaque partie du faisceau illumine un quadrant différent de la photodiode, cf. figure 1.1 page 16. La différence entre les signaux électriques émis par les deux quadrants est mesurée au moyen d'un détecteur synchrone (EGG PAR-128A) dont la référence est à la fréquence d'oscillation de la céramique piezo-électrique de vibration. La détection différentielle permet une réjection du bruit d'intensité de la diode laser qui, au moins pour les diodes laser commerciales, est gênant compte tenu des très faibles valeurs de signal que nous voulons mesurer. Fred F. Froehlich et Tom D. Milster ont montré que ce type de détection était très sensible à la position, suivant l'axe $0z$, du faisceau laser, du bras de levier et du détecteur optique [35]. Il n'existe que deux positions bien particulières de ces trois éléments pour lesquelles cette détection est stable et efficace. Cette mesure, effectuée par le détecteur synchrone, est proportionnelle à l'amplitude d'oscillation du levier. Par la suite nous parlerons de cette mesure en terme d' « amplitude d'oscillation du levier » .

Lorsqu'une tension est appliquée sur la céramique dite « de position » , l'apex de la pointe se déplace verticalement (suivant l'axe $0z$, cf. figure 1.1 page 16). Cette céramique permet d'approcher la pointe de la surface des échantillons à étudier, qui est placée dans le plan défini par les axes $(0x, 0y)$. Si la tension appliquée est suffisante, l'apex de la pointe entre en interaction avec cette surface et l'amplitude d'oscillation du levier décroît. La figure 1.2 page 18 montre la mesure de cette amplitude d'oscillation lorsque l'on fait varier la tension appliquée à la céramique de positionnement. On remarque que la diminution de l'amplitude d'oscillation est proportionnelle à la distance entre la pointe et la surface. La mesure de cette amplitude donne donc directement accès à la distance entre l'apex de la pointe et la surface, donc à la topographie de l'échantillon.

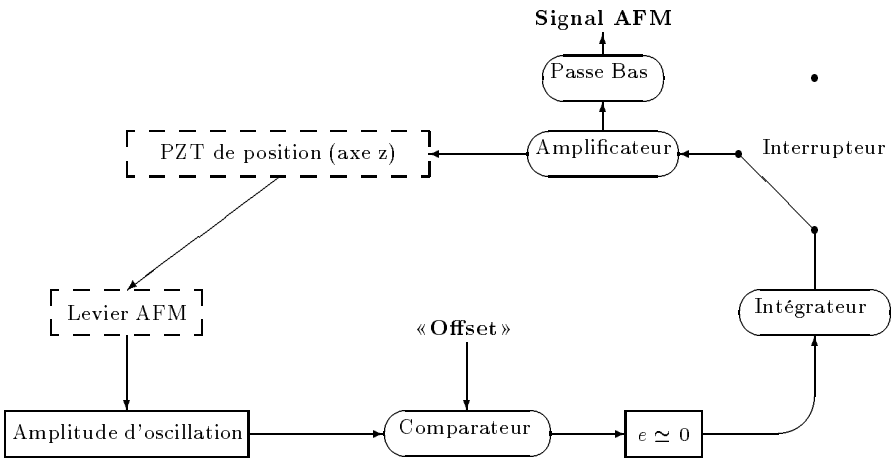


FIG. 1.3 – *Système d'asservissement de l'amplitude d'oscillation du levier.*

Système d'asservissement du levier

Un système d'asservissement maintient constante l'amplitude d'oscillation de la pointe afin de contrôler son mouvement en évitant de la détériorer lorsque l'échantillon, qui est solidaire d'un système de déplacement dans les trois directions de l'espace, est déplacé dans le plan (x, y) avec les céramiques piezo-électriques.

Le système d'asservissement que nous utilisons pour contrôler l'amplitude d'oscillation de la pointe et décrit sur la figure 1.3 page 20, est constitué, dans son architecture la plus simple, d'un comparateur (l' « offset »), d'un intégrateur et d'un amplificateur placés en série. Le signal de sortie du détecteur synchrone est connecté à l'entrée d'un « offset » réglable à la sortie duquel on obtient un signal quasi-nul. Ce signal de sortie est lui-même connecté à l'entrée d'un intégrateur, qui permet de corriger les erreurs de position d'un système bouclé du premier ordre. La sortie de l'intégrateur commande, par le biais d'un amplificateur, la tension appliquée à la céramique de positionnement. La boucle d'asservissement ainsi constituée va permettre de conserver pratiquement nul le signal de sortie de l' « offset » , et donc de maintenir constante l'amplitude d'oscillation de la pointe.

Un déplacement horizontal de l'échantillon entraîne un changement de la zone de l'échantillon qui est à l'aplomb de la pointe, et donc une variation de la hauteur du

point qui se trouve le plus près de l'extrémité de la pointe. Cette variation modifie la valeur de l'amplitude d'oscillation, et le signal à la sortie de l' « offset » change. La commande du système d'asservissement varie alors afin de déplacer verticalement le levier, jusqu'à ce que l'amplitude d'oscillation ait repris la valeur qu'elle avait avant le déplacement, et donc jusqu'à ce que le signal en sortie d' « offset » ait retrouvé une valeur nulle. La mesure de la tension appliquée à la céramique de positionnement pendant le déplacement de l'échantillon donne la forme de la topographie de la surface de celui-ci. Un convertisseur analogique-numérique, des transferts par bus IEEE et un PC486 permettent le déplacement pas-à-pas de l'échantillon dans le plan (x, y) et la mesure de la tension appliquée à la céramique.

1.1.2 Les mesures « AFM » : validation

Les premières mesures effectuées avec ce microscope à force atomique nous ont permis de le caractériser.

Étalonnage

La courbe de la figure 1.2 page 18 donne une idée du bruit du montage. Lorsque l'extrémité de la pointe n'est pas en contact avec l'échantillon, à une distance supérieure à celle que nous avons appelée « distance 0 », le bruit sur la mesure est inférieur à 1% de l'amplitude maximale d'oscillation. Pour une excitation de la céramique piezo-électrique permettant une amplitude d'oscillation de la pointe typique de 50 nm, nous constatons que le bruit sur la mesure de l'amplitude de vibration du levier est inférieur à 5 Å. Ce bruit sur la mesure de l'oscillation provient de la chaîne électronique ainsi que des vibrations parasites dues aux rayonnements des appareils (comme les écrans d'ordinateurs) ou aux sons (pas dans le couloir...).

Nous avons mesuré le coefficient de qualité Q du levier en faisant varier la fréquence d'excitation de la céramique piezo-électrique autour de la fréquence de résonance du levier. La valeur obtenue, $Q = 280$, est comparable à celle du précédent microscope du laboratoire, qui a prouvé ses qualités, notamment au cours du travail de thèse de Renaud Bachelot [31]. Ces diverses mesures valident le fonctionnement de

ce microscope à force atomique (AFM) et permettent l'étude plus concrète de l'état de surface d'échantillons variés.

La résolution du microscope « AFM »

Nous avons réalisé quelques mesures de la topographie d'échantillons dont nous présentons un exemple sur la figure 1.4 page 23. Le profil a été réalisé sur une marche de palladium-or déposé sur de la zircone(ZrO_2)[1]. On peut remarquer que du bord gauche de la mesure jusqu'à la distance 0.75 μm le signal mesure la pente relative de l'échantillon par rapport au bras de levier supportant la pointe. On retrouve cette pente après la marche, au-delà de 1.5 μm. Entre les distances 0.9 μm et 1.5 μm la mesure donne la forme de la marche ; ou plutôt la forme que l'on peut déduire de la mesure est la convolution entre la forme de la marche et la forme de la pointe, qui n'est pas un pic parfait mais un cône arrondi. La marche présente un léger rebond que l'on retrouve dans d'autres profils réalisés au même endroit. Ce profil nous donne aussi accès à la sensibilité de notre microscope à force atomique. Cette dernière est perceptible dans ce que nous avons appelé la pente relative de l'échantillon, sur laquelle les variations de signal autour de la valeur moyenne sont typiquement de l'ordre du pas d'échantillonage du convertisseur analogique-numérique, environ 3 nm. C'est ce que nous appellerons la résolution du microscope à force atomique, qui est donc égale à trois nanomètres. Le bruit sur la détection du signal de topographie est plus important que celui, décrit plus haut, de la détection de l'amplitude de vibration. Cette perte de sensibilité est causée par l'électronique du système d'asservissement.

1.2 Le microscope optique en champ proche

Le principe des microscopes optiques en champ proche conçus au laboratoire est d'utiliser une pointe métallique pour diffuser localement le champ à la surface des échantillons à observer. Comme l'efficacité de diffusion du tungstène est à peu près constante sur tout le domaine visible et jusqu'au proche infra-rouge, ce métal est un bon candidat pour faire office de sonde du champ proche optique, notamment pour

1. Échantillon gentillement prété par Jean-François Bisson.

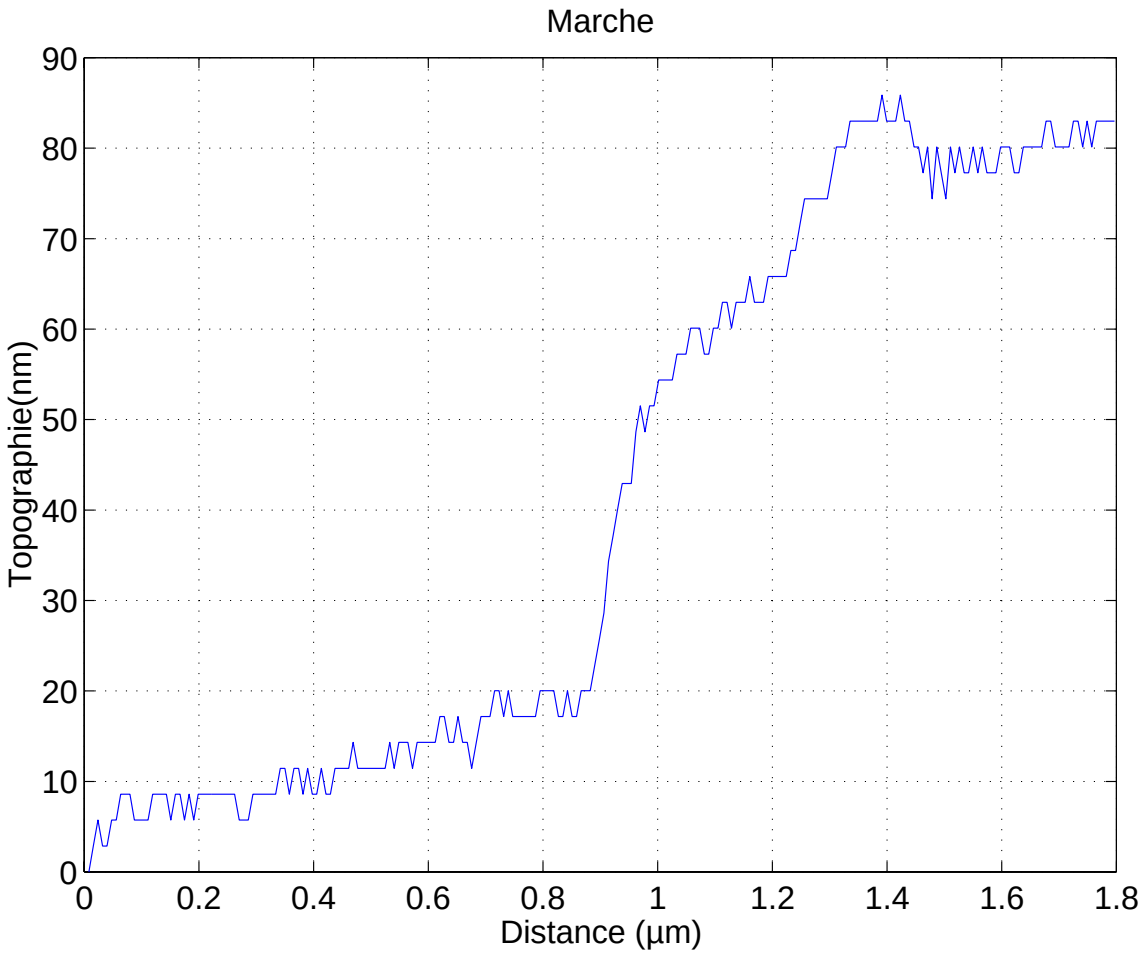


FIG. 1.4 – *Mesures de la topographie avec le microscope à force atomique sur une marche.*

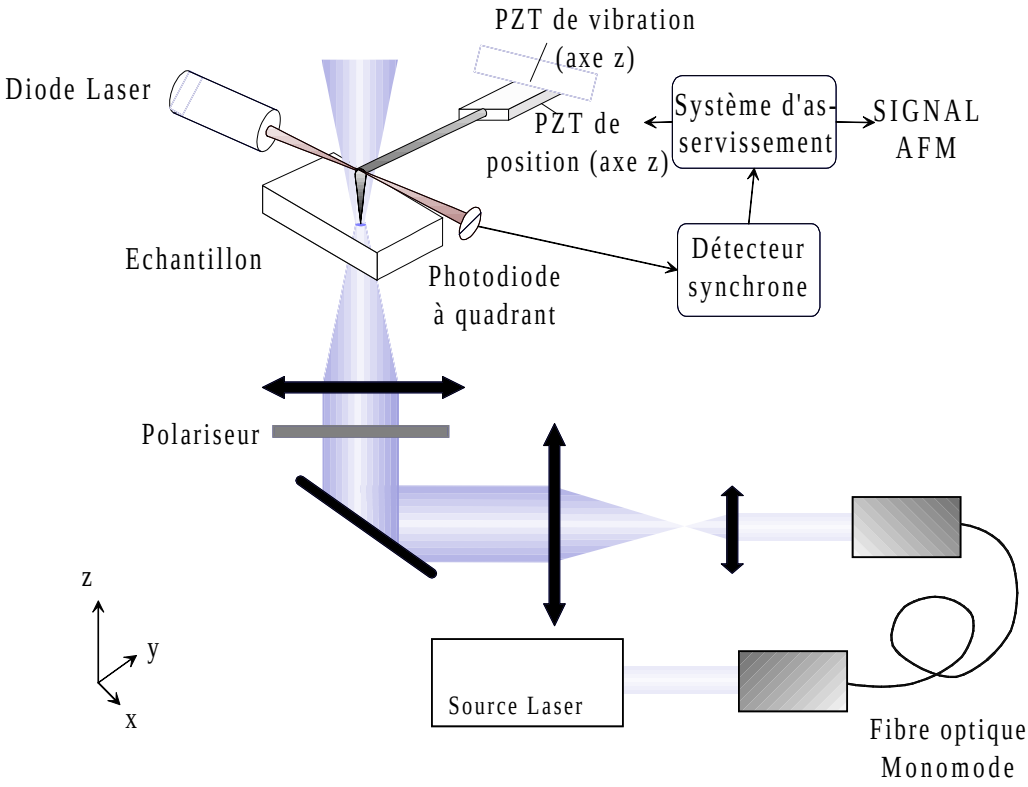


FIG. 1.5 – *Schéma du montage permettant l'illumination de l'échantillon.*

faire de la spectroscopie en champ proche, contrairement à l'or par exemple dont la résonance plasmon peut être une gêne pour ce type d'études.

1.2.1 Le montage optique

Le montage du microscope permettant de mesurer le champ proche optique consiste essentiellement en un microscope classique installé autour du microscope à force atomique précédemment décrit.

L'illumination des échantillons

L'illumination des échantillons se fait au moyen de sources lasers variées focalisées sur la surface des objets. Nous avons utilisé des lasers « mono-raie » ainsi qu'un laser accordable. Contrairement aux montages existants, celui dont nous décrivons ici la structure fonctionne par transmission, c'est-à-dire que les faisceaux lasers traversent d'abord la surface des échantillons avant d'être collectés.

Utilisation de lasers comme sources lumineuses

L'illumination par lasers « mono-raie » Trois sources lasers ont été utilisées, un hélium/néon réglé à $\lambda = 633\ nm$, un laser à argon pour sa raie à $\lambda = 514\ nm$ ainsi qu'un laser krypton pour sa raie à $\lambda = 647\ nm$. Leur faisceau est focalisé à l'entrée d'une fibre optique monomode dont la sortie est dirigée vers un miroir, ce dernier servant à éclairer l'échantillon, cf figure 1.5 page 24.

Le laser accordable titane/saphir Le laser accordable que nous avons utilisé est un laser titane/saphir pouvant fonctionner en régime impulsionnel comme en régime continu. Le pompage du cristal titane/saphir est réalisé avec un laser à argon fonctionnant en mode multi-raies avec une puissance de sortie de 13,5 Watts. Le faisceau du laser de pompe est focalisé dans le cristal installé dans une cavité laser (cf figure 1.6 page 27), qui présente la position respective du laser de pompe, du laser titane/saphir et du microscope. Un filtre de Lyot dans la cavité permet de régler la longueur d'onde en sortie du laser titane/saphir. Le blocage de mode est passif. Il est réalisé par effet Kerr optique dans le cristal et par sélection des impulsions d'intensités élevées (c'est la sélection du régime impulsionnel) au moyen d'une fente située devant le miroir de sortie du laser. La durée de l'impulsion est inversement proportionnelle au nombre de modes présents dans la cavité. Lorsque le laser fonctionne en régime impulsionnel deux prismes placés dans la cavité permettent d'élargir la bande spectrale et donc d'augmenter le nombre de modes présents [36]. Le taux de répétition des impulsions est de 76 MHz et leur largeur temporelle $\tau \simeq 200\ fs$. La puissance de sortie du laser titane/saphir est de 1,7 Watts en régime impulsionnel et 2,5 Watts

en régime continu. Les longueurs d'onde accessibles sont celles du proche infra-rouge, de $\lambda = 700\ nm$ à $\lambda = 1000\ nm$.

Puisque nous voulons conserver la largeur temporelle des impulsions, l'utilisation de fibres optiques pour amener le faisceau au microscope est exclue. Pour réaliser des expériences avec ce laser nous avons donc installé le microscope face à la sortie de la cavité laser, cf. figure 1.6 page 27, sur la même table que celle-là.

La focalisation sur la surface Tous les faisceaux sont focalisés de la même façon sur la surface des échantillons. Un objectif de grandissement $\times 20$ et d'ouverture numérique $(o.n.) = 0,4$ est placé sous les échantillons et focalise le faisceau sur la surface située au-dessus de l'objectif, qui est en contact avec la pointe, cf. figure 1.5 page 24. La lumière qui traverse l'échantillon est ensuite diffusée en partie par la pointe de tungstène, qui sert aussi, comme nous l'avons vu dans la section précédente, de sonde topographique.

La collection

Le microscope «classique» La collection de la lumière qui a traversé l'échantillon (la partie de la lumière non diffusée par la pointe métallique comme celle qui a été diffusée) est réalisée au moyen d'un objectif et du corps d'un microscope commercial (Olympus BH) en dessous duquel l'objectif est fixé, cf. figure 1.6 page 27. L'objectif utilisé pour la collection est un objectif de grandissement $\times 50$ et d'ouverture numérique $(o.n.) = 0,6$. L'utilisation de deux objectifs d'ouvertures numériques différentes pour l'illumination et pour la collection permet d'éliminer le faisceau incident après la collection. C'est ce que l'on appelle travailler en « fond noir » . Comme l'ouverture numérique de l'objectif d'illumination est plus petite que celle de l'objectif de collection, le faisceau directement transmis et collecté ne couvre pas l'intégralité de la pupille du deuxième objectif. En plaçant un diaphragme noir, de la taille requise, appelé écran sur la figure 1.6, nous pouvons couper l'intégralité du faisceau directement transmis. Le faisceau qui poursuit ensuite la traversée du tube du microscope contient uniquement la partie diffusée du faisceau collecté. Il faut noter cependant que cette diffusion n'est pas nécessairement due à la pointe mais peut être un effet

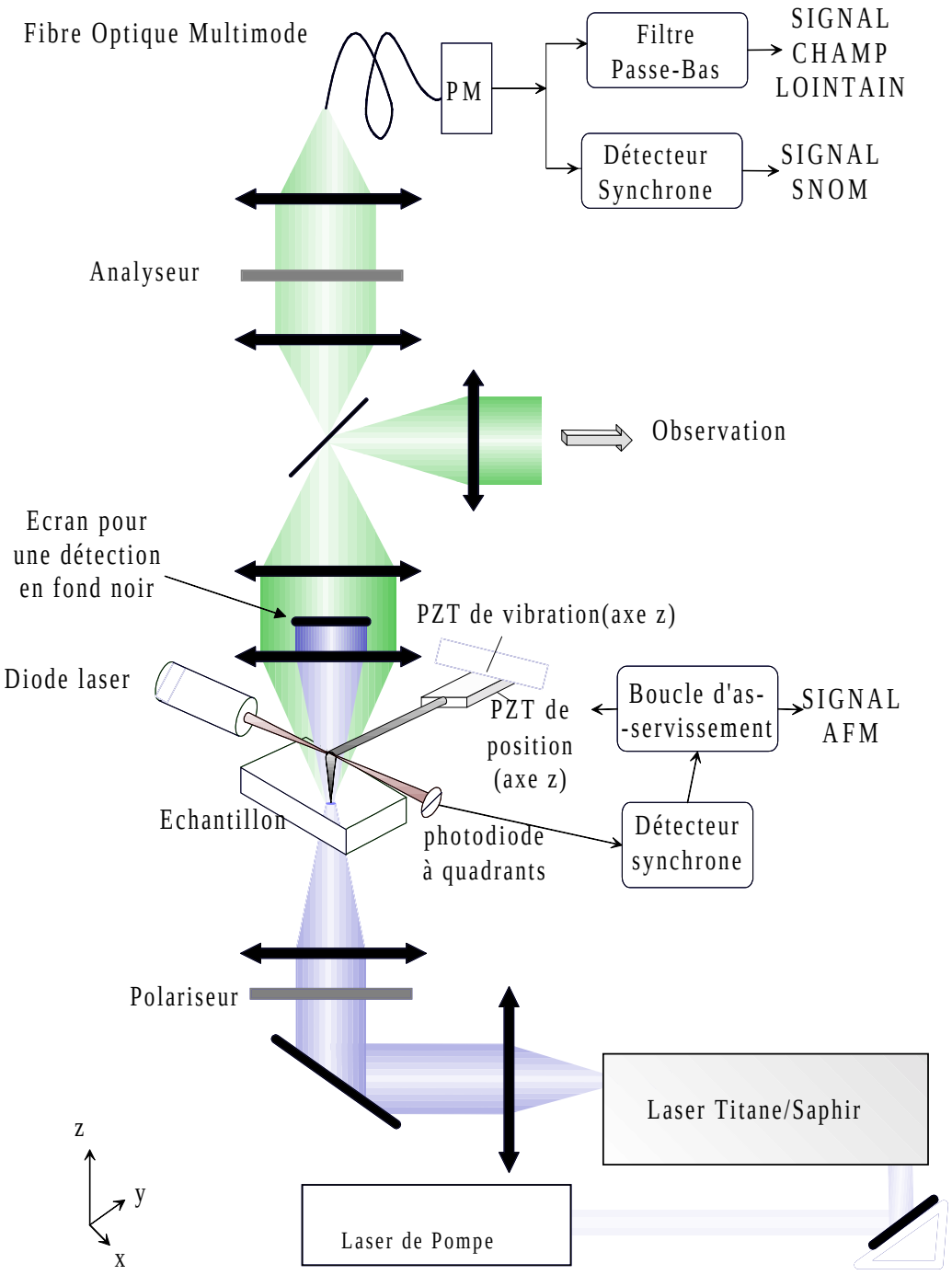


FIG. 1.6 – *Montage du microscope optique de champ proche en transmission.*

de la surface de l'échantillon, voire d'une des « optiques » traversées.

La détection du signal optique La lumière qui traverse le microscope et qui porte les informations sur la surface est focalisée sur une photodiode ou, s'il faut une meilleure sensibilité, sur la fenêtre d'un photomultiplicateur via une fibre optique multimode en polymère (POF), cf. figure 1.6 page 27. S'il est nécessaire de collecter le maximum de flux, la lumière peut même être directement focalisée sur la fenêtre du photomultiplicateur, comme par exemple pour la détection de la fluorescence de molécules uniques ou de la spectroscopie à très faible flux. L'utilisation d'une fibre optique en polymère est à éviter lorsque l'on travaille dans le proche infra-rouge, du fait des très fortes absorptions des fibres à ces longueurs d'onde [37]. Le choix du détecteur dépendra aussi des longueurs d'onde utilisées, et donc des échantillons. On sait que les photodiodes au silicium sont peu sensibles dans le vert par exemple, et inversement que les surfaces sensibles des photomultiplicateurs réduisent considérablement la sensibilité de ces détecteurs dans le proche infra-rouge.

Le signal mesuré par le détecteur est ensuite envoyé sur un détecteur synchrone EGG 7220 dont la référence est à la fréquence d'oscillation de la pointe. Il permet d'extraire de la mesure la composante qui est à cette fréquence. Cette détection nous assure que le signal ainsi obtenu ne comporte que ce qui a été périodiquement perturbé par la sonde, donc que ce signal contient les informations sur le champ électromagnétique de la surface diffusé par l'extrémité de la pointe métallique, et celles-là seulement. Ce signal est donc lié au champ proche optique de la surface étudiée (SNOM). Il est enregistré par le micro-ordinateur PC486 via le BusIEEE, comme le signal de topographie (signal de force atomique ou AFM). Ils permettent la mesure simultanée du champ proche optique (SNOM) et de la tension appliquée à la céramique de positionnement de la pointe (AFM).

On remarquera que cette détection du signal de champ proche optique à la fréquence d'oscillation de la pointe est analogue à une multiplication par un signal sinusoïdal $r(z)$ et un filtrage au moyen d'un filtre passe-bas avec une constante de temps τ [38]. Le signal $s(t)$ en fonction du temps est alors obtenu par intégration :

$$s(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^{t} e(u) r(u) du. \tag{1.1}$$

Dans le cas particulier où la variation du champ est homogène au dessus de la surface de l'échantillon, cette détection est similaire à une mesure différentielle entre le champ électromagnétique diffusé par l'apex de la pointe lorsque celle-ci « touche» la surface et le champ diffusé lorsque l'apex est en haut de sa trajectoire. Si on suppose une amplitude d'oscillation de 50 nm, la distance entre la position haute de la sonde et la position basse est de 100 nm. La mesure différentielle correspond donc à la mesure de la différence entre le signal lorsque la sonde est en contact avec la surface (ce signal contient des informations de champ lointain et du champ proche de la surface) et un signal qui est presque un signal de champ lointain. Comme le champ lointain varie peu sur les distances typiques de mesures (quelques centaines de nanomètres), la différence mesurée est donc, à peu de chose près, la mesure du champ proche optique de la surface.

Un filtre passe-bas placé en sortie du détecteur optique permet d'enregistrer le signal classique de la microscopie optique (champ lointain) et permet de le comparer au signal de champ proche optique (obtenu, rappelons-le, à la sortie du détecteur synchrone). Le signal de microscopie optique classique a, comme on le sait depuis les travaux d'Abbe, une résolution limite de $\lambda/2$. Des exemples de résolution du signal de champ proche optique seront donnés dans les parties 3 et 4.

La polarisation

Polarisation rectiligne Dans certains cas il peut être nécessaire de fixer la polarisation de l'onde incidente sur la surface de l'échantillon. Dans le cas du microscope fonctionnant en mode transmission, puisque la collection et l'illumination sont axialement symétriques, on ne peut pas définir de plan d'incidence. Par commodité nous utiliserons parfois le plan défini par l'un des axes de déplacement de l'échantillon (couramment l'axe $0x$), et l'axe du microscope. Afin de faire varier la polarisation incidente nous avons placé une lame quart d'onde dans le faisceau d'illumination avec ses axes à 45 degrés de la direction de polarisation du faisceau laser, et ceci afin d'obtenir une polarisation circulaire. Derrière cette lame un polariseur tournant permet de régler la direction de polarisation dans tout le plan (x, y). Nous montrerons dans la partie suivante qu'il est utile, pour ne pas dire nécessaire, de placer un

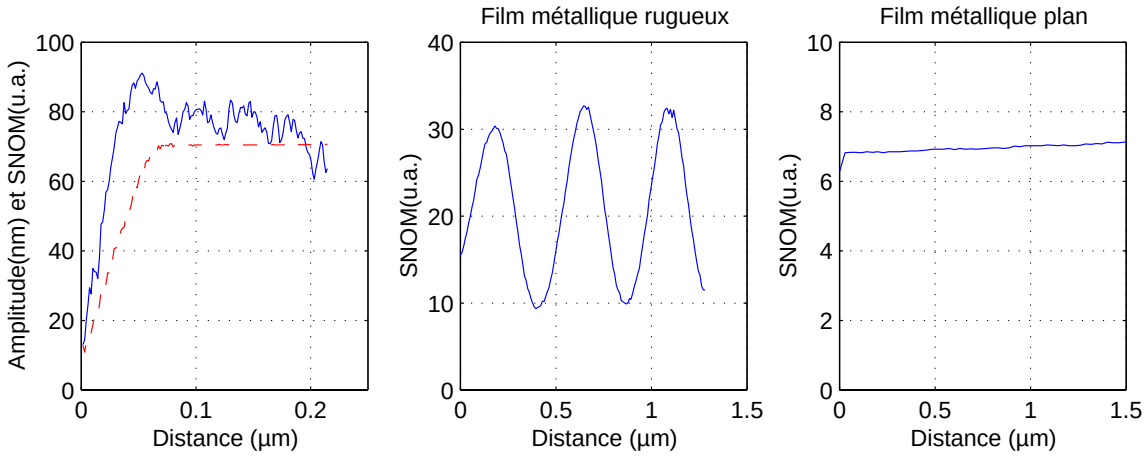


FIG. 1.7 – *Mesures du signal de champ proche optique(en trait plein) et de l'amplitude d'oscillation de la pointe(en pointillé) pour le profil de gauche, et ceci sur différents matériaux.*

analyseur entre le tube du microscope et le détecteur optique pour des expériences où la polarisation de l'onde collectée est importante.

Modulation de la polarisation Il est possible de remplacer le polariseur tournant par un modulateur photo-élastique. Cette installation permet de moduler sinusoïdalement la polarisation de la lumière, d'une polarisation circulaire à l'autre, à la fréquence propre du modulateur [39]. Avec une détection optique synchrone à cette fréquence on réalise une expérience de dichroïsme circulaire, qui correspond à la mesure des différences de transmission entre une polarisation circulaire et l'autre. Une deuxième détection synchrone en série avec la première, mais cette fois à la fréquence d'oscillation de la pointe, donne un signal de dichroïsme circulaire en champ proche. Nous verrons dans la partie 3 que ce montage peut être utilisé pour étudier des échantillons magnéto-optiques.

1.2.2 Mesures préliminaires

Nous présentons ici quelques études expérimentales très générales sur notre signal de champ proche optique. Les mesures du champ proche optique sur des échantillons variés sont présentées dans les parties 3 et 4 ; les études sur l'origine de ce signal le sont dans le chapitre suivant.

Si on focalise le faisceau laser sur la pointe métallique en absence d'échantillon, le signal dit de champ proche (la sortie du détecteur synchrone connectée au détecteur optique) est de l'ordre du bruit électronique de l'appareil, $\sim 10^{-6}$ du signal de champ lointain détecté directement à la sortie du photomultiplicateur, cf. figure 1.6 page 27.

Nous avons réalisé le même type d'expériences que celles qui ont été exécutées précédement avec le microscope à force atomique pour prouver la proportionnalité entre l'amplitude d'oscillation et la distance entre la sonde et la surface, cf. figure 1.2 page 18, mais cette fois-ci en mesurant aussi le signal optique modulé à la fréquence d'oscillation de la pointe. Dans ces expériences, que nous avons appelées « approche de pointe » puisque l'on approche verticalement la pointe de l'échantillon, le comportement du signal optique est très particulier. La figure 1.7 page 30 présente trois mesures de signal optique. Le profil de gauche montre la correspondance entre la variation des deux signaux. On remarque que lorsque l'amplitude d'oscillation diminue, le profil en pointillé, la valeur du signal optique qui est à la fréquence d'oscillation de la pointe diminue aussi, mais avec un léger retard. Ce « retard » est probablement un effet de compétition entre l'augmentation du signal due à la présence de l'extrémité de la pointe dans le champ proche de l'échantillon (le chapitre suivant donnera quelques éléments de réponse fort utiles aux questions que cette augmentation pose), et une diminution du signal due à la baisse de l'amplitude d'oscillation (lorsque l'amplitude d'oscillation diminue, le champ électromagnétique diffusé par la sonde en haut de sa trajectoire et celui diffusé en bas deviennent très semblables, et leur différence, le signal mesuré, diminue).

Les deux profils de droite ont été réalisés au-dessus de surfaces différentes, le profil au centre sur un film d'or semi-continu, cf. partie 4, et le profil complètement à droite sur un film constitué de plusieurs couches de terbium et de fer avec des propriétés magnéto-optiques, cf. chapitre 2 page 81. Sur ces deux profils, l'approche a été arrêtée

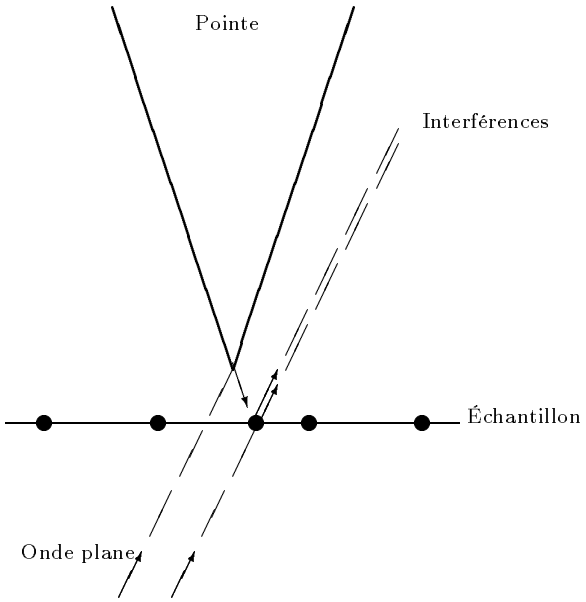


FIG. 1.8 – *Interférences sur une surface rugueuse.*

juste avant que l'extrémité de la pointe n'entre en contact avec la surface. Mais alors que le profil central montre une oscillation du signal avec une période égale à la demi-longueur d'onde utilisée lors de la mesure pour éclairer l'échantillon ($\lambda = 802\ nm$), signe de l'existence d'interférences au-dessus de la surface de l'échantillon, le profil de droite ne montre aucune variation de signal lorsque la pointe s'éloigne de la surface. Ce comportement dépend de la surface, puisque sur du chrome peu diffusant comme sur une lame de verre, l'approche de pointe donne un résultat similaire à celui obtenu sur le film de terbium/fer, alors que sur des agrégats métalliques noyés dans une matrice diélectrique comme sur des couches d'or granulaires, nous avons obtenu un champ d'interférences identique à celui du profil central.

Dans le premier cas le signal est, classiquement, proportionnel au carré du champ. Dans le deuxième cas le signal détecté est probablement un effet cohérent entre le champ diffusé par la surface de l'échantillon et celui réfléchi par la pointe puis diffusé par l'échantillon (cf. figure 1.8 page 32). L'interaction du champ diffusé par la surface de l'échantillon avec celui refléchi par la pointe puis diffusé crée un champ d'interférences. Le signal détecté est donc le résultat de cette interaction, et il est

alors proportionnel à l'amplitude du champ électromagnétique.

Chapitre 2

Origine du signal de champ proche optique

Dans les expériences de champ proche optique où la sonde est une pointe diélectrique, le signal détecté est habituellement très faible. Dès les premières mesures du champ proche optique réalisées au laboratoire au début des années quatre-vingt dix, la relative facilité avec laquelle nous détections celui-ci nous a étonnée. Le signal de champ proche optique que nous détectons est de l'ordre du millième du champ lointain, alors que dans les configurations avec des sondes diélectriques ce signal est souvent 10^{-6} fois plus faible que ce dernier. Pour comprendre ce phénomène nous avons supposé que, dans notre configuration, l'origine de cette relative importance du signal était liée à la géométrie de notre sonde qui provoque une exaltation du champ à son extrémité, et donc augmente le signal. Ce phénomène est bien connu et porte le nom d'«effet de pointe». Différentes expériences nous ont permis de montrer que cet effet était bien présent sous nos sondes.

2.1 Les théories de l'effet de pointe

L'électromagnétisme classique prévoit que le champ électrique croît lorsqu'on s'approche de l'extrémité d'une pointe conductrice.

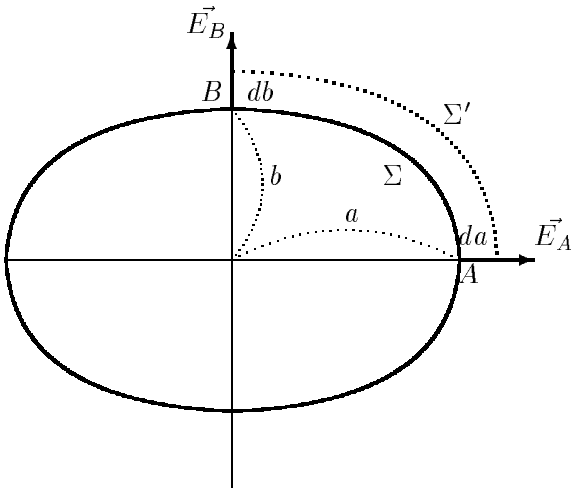


FIG. 2.1 – *Ellipsoïde de révolution*

2.1.1 L'effet de pointe en électrostatique classique

Une application du théorème de Gauss

On considère un ellipsoïde de révolution uniformément chargé (cf. figure 2.1 page 36), de demi-axes a et b et de surface Σ, tel que le potentiel à sa surface soit V. Les surfaces équipotentielles d'un tel système sont des ellipsoïdes de révolution dont les foyers sont identiques à ceux de l'ellipsoïde chargé [40]. On définit aussi la surface équipotentielle voisine Σ' de potentiel $V + dV$. Comme $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, le champ en un point M de la surface Σ est inversement proportionnel à la distance séparant les deux surfaces voisines. Le rapport des champs électriques $E(M)$ et $E(N)$ aux points M et N de la même surface équipotentielle Σ est donc égal au rapport des distances entre les deux surfaces Σ et Σ' aux deux points considérés. Dénommant M' et N' les points voisins de M et de N sur la surface Σ', et les distances $dM = MM'$ et $dN = NN'$, on a donc $\frac{E(M)}{E(N)} = \frac{dN}{dM}$. Si on prend M en A sur l'équateur et N en B au sommet de l'ellipse , les distances $dM = da$ et $dN = db$ sont reliées par le fait que les deux ellipses ont mêmes foyers. De la relation $a^2 - b^2 = constante$, on déduit

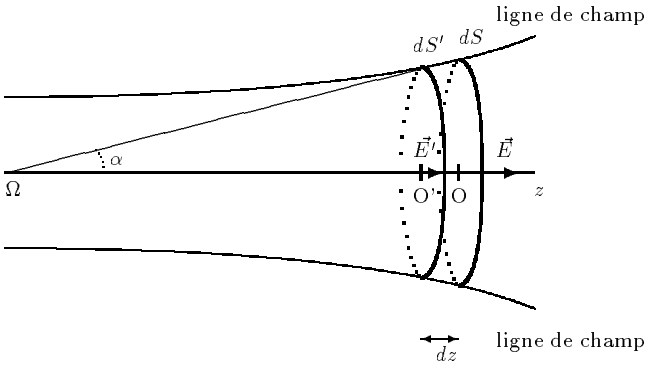


FIG. 2.2 – *Théorème de Gauss*

$adM - bdN = 0$ et

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{a}{b} \tag{2.1}$$

Si l'ellipsoïde est très allongé, sa forme en A ressemble à une pointe et le rapport $\frac{a}{b}$ devient très grand. De plus, si le potentiel de sa surface Σ est constant, ce qui est le cas d'un conducteur comme la pointe de tungstène que nous utilisons, le champ E_A devient lui aussi très grand.

Plus explicitement, l'application du théorème de Gauss à une surface fermée par les lignes de champ et les deux sections droites dS et dS'(cf. figure 2.2) sur lesquelles les champs électriques sont, respectivement, $\vec{E}$ et $\vec{E'} = \vec{E} + d\vec{E}$ permet d'écrire, lorsque le tube ainsi formé ne contient aucune charge,

$$EdS = E'dS' \tag{2.2}$$

Nous pouvons appliquer ce théorème au cas d'une pointe conductrice. Dans ce cas les lignes de champ sont toutes dirigées vers la pointe et elles ont la symétrie de révolution autour de l'axe de la pointe. Donc les surfaces infiniment voisines dS et dS', normales aux lignes de champ, sont des sections de sphères. Si O et O' sont les centres, distants de dz, des contours de dS et dS', et M et M' sont deux points infiniment voisins situés respectivement sur les contours de dS et dS', on a, dans la limite des faibles angles, $dS \simeq \pi(OM)^2$ et $dS' \simeq \pi(O'M')^2$. Si on appelle $R(z)$ le

rayon de courbure de dS,

$$\tan\alpha = \frac{\Omega M}{\Omega M'} = \frac{R(z) - dz}{R(z)} \tag{2.3}$$

ce qui permet d'écrire dS' en fonction de dS, $R(z)$ et dz:

$$dS' \simeq dS\left[1 - \frac{2dz}{R(z)}\right]. \tag{2.4}$$

L'équation 2.2 peut donc s'écrire

$$EdS \simeq (E + dE)\left[1 - \frac{2dz}{R(z)}\right] dS, \tag{2.5}$$

d'où l'on déduit la relation différentielle($R(z) \gg 2dz$)

$$\frac{dE}{E} - \frac{2dz}{R(z)} = 0. \tag{2.6}$$

En intégrant cette relation de z_0 à z on obtient:

$$E(z) = E(z_0)e^{2\int_{z_0}^{z} \frac{dz}{R(z)}}. \tag{2.7}$$

Cette relation permet de comprendre que dans une région de forte courbure, où $R(z)$ est très petit, comme à l'extrémité d'une pointe, la valeur de l'intégrale en facteur de l'exponentielle est très grande et le champ résultant est très important.

Analogie et application

Cet effet de pointe est bien connu en électrostatique. C'est cette propriété qui est appliquée dans les paratonnerres. Dans le champ proche des pointes métalliques on l'appelle aussi effet d'antenne. De nombreux calculs ont permis de montrer son importance en aéronautique, puisque c'est la première cause de perturbation du champ électromagnétique autour d'un avion.

2.1.2 En champ proche optique

Cet effet est aussi de grande importance dans le domaine de la microscopie optique en champ proche. Il est probablement à la base de la détection du champ proche optique dans les expériences réalisées avec des sondes métalliques sans ouverture.

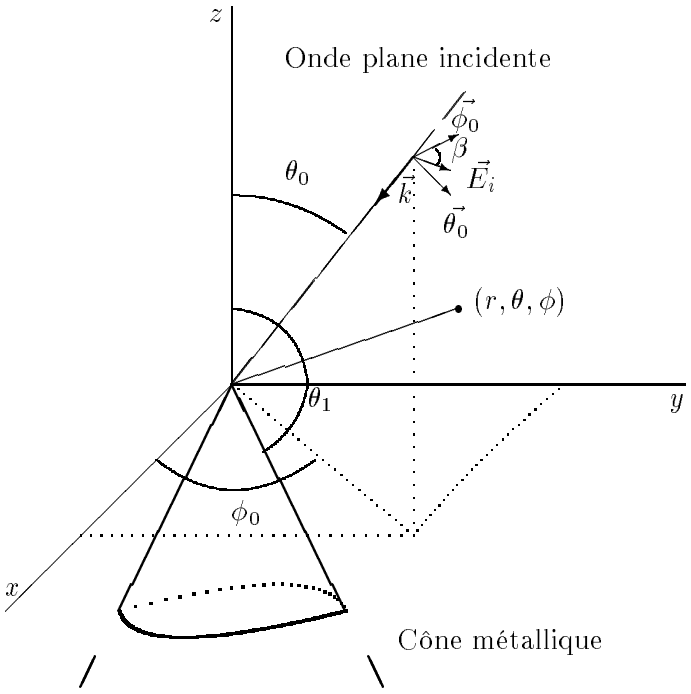


FIG. 2.3 – *Géometrie du cône métallique éclairé par une onde plane. Les bords du cône sont indiqués en gras*

Théorie analytique du cône métallique

Suite aux travaux de J. J. Bowman [41], un modèle a été développé ces dernières années au laboratoire pour décrire le comportement du champ électrique près d'une pointe métallique [42]. Les expressions données dans l'article précité ont été adaptées au cas du microscope de champ proche fonctionnant en mode réflexion. Les auteurs de cet article utilisent les formulations des composantes du champ près d'un cône conducteur lorsque celui-ci est illuminé par une onde plane. Elles sont données par J. J. Bowman dans les pages 671 à 677 de son livre [41]. Dans cette description, la pointe est un cône conducteur parfait de demi-angle $\alpha = \pi - \theta_1$, placé dans le vide et éclairé par une onde plane polarisée rectilignement de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$. L'origine des axes de coordonnées est à l'extrémité de la pointe et l'axe Oz est le long de l'axe du cône, cf. figure 2.3 page 39. On peut toujours écrire le champ électromagnétique autour du cône comme la somme d'une composante incidente et d'une composante diffusée par le cône. Ainsi le champ électrique s'écrit $\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_d$, où $\vec{E}_i$ est le champ électrique incident et $\vec{E}_d$ est le champ électrique diffusé. Dans le cadre du référentiel présenté sur la figure 2.3, le champ incident au point P de coordonnées (r, θ, ϕ), lorsque la direction de polarisation est donnée par l'angle β et lorsque l'on omet la dépendance temporelle, s'écrit :

$$\vec{E} = (\sin(\beta)\vec{\theta_0} + \cos(\beta)\vec{\phi_0})e^{-jkr[\sin\theta\sin\theta_0\cos(\phi-\phi_0)+\cos\theta\cos\theta_0]},$$

où $j = \sqrt{-1}$. Dans le champ proche de l'extrémité du cône, c'est-à-dire lorsque $kr \ll 1$, le champ électrique au point P prend la forme

$$\begin{aligned} \vec{E}(\theta_0) \simeq & \frac{je^{-jp_1\pi/2}}{\sin\theta_1}\frac{\sqrt{\pi}(kr)^{p_1-1}}{2^{p_1-1}\Gamma(p_1+1/2)} \\ & \Big((\vec{r} + \frac{\vec{\theta}}{p_1}\frac{\partial}{\partial\theta})P_{p_1}(\cos\theta)\Big)\frac{P^1_{p_1}(\cos\theta_0)}{P^1_{p_1}(\cos\theta_1)(\partial/\partial p_1)P_{p_1}(\cos\theta_1)}\sin\beta. \end{aligned} \tag{2.8}$$

Dans cette expression P^m_n est la fonction de Legendre d'ordre m et de degré n, p_1 est déterminé à l'aide des conditions aux limites (la composante tangentielle du champ électrique doit s'annuler sur la surface du cône) et la fonction Γ est définie par :

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty e^{-u}u^{z-1}du. \qquad [43]$$

De l'expression 2.8 on peut déduire une forme simplifiée pour l'expression du champ électrique autour d'une pointe métallique éclairée par une onde plane. Cette forme simplifiée dépend sinusoïdalement de la polarisation β de l'onde incidente, du vecteur d'onde k, de la distance r entre l'apex du cône métallique et le point d'observation, et est proportionnelle à une fonction complexe a des angles d'incidence θ_0, d'observation θ et de l'angle du cône métallique α.

$$\vec{E}(\theta_0, \beta) \simeq \sin(\beta)(kr)^{p_1-1} a(\theta_0, \theta, \alpha)\vec{u}, \tag{2.9}$$

où $\vec{u}$ est le vecteur unitaire dans la direction du champ électrique. Donc l'intensité autour du cône métallique varie comme le carré du sinus de l'angle β entre le champ électrique et la normale au plan d'incidence. De plus le champ électrique près du cône conducteur est proportionnel à la puissance $(p_1 - 1)$ de (kr). J. Van Bladel, à la page 166 de son livre [44], donne les valeurs de p_1 pour différents angles du cône. On remarque que $|p_1| < 1$, donc lorsque r tend vers zéro kr^{p_1-1} tend vers l'infini. Ce qui montre qu'il existe une singularité du champ électrique juste sous le cône, et que le champ augmente lorsque l'on s'approche de l'apex.

Comparaison à d'autres modèles

Dans un article paru en 1997, Olivier J. F. Martin et Christian Girard avaient déja trouvé un comportement similaire de l'intensité du champ électrique autour d'une pointe de tungstène pyramidale [45]. Leurs calculs sont basés sur l'utilisation du propagateur de Green qu'ils ont introduit avec Alain Dereux pour l'étude d'objets à trois dimensions en champ proche optique [46], et sur une discrétisation des objets pour permettre une simulation numérique. Ces calculs montrent que l'intensité du champ est très élevée sous la pointe et qu'elle dépend fortement de la polarisation de l'onde incidente, comme dans le calcul analytique développé au laboratoire.

2.2 Vérifications expérimentales

2.2.1 Vérification de l'effet de la polarisation

Variation de l'angle de polarisation

Afin de vérifier l'existence d'un effet de pointe sous nos sondes, nous avons cherché à mettre en œuvre une expérience simple. Elle consiste à mesurer la variation du signal de champ proche optique diffusé par la pointe sur une surface en fonction de la polarisation de l'onde incidente. Cette expérience relativement facile à comprendre fut pourtant assez difficile à mettre en œuvre. Les problèmes expérimentaux tiennent à la forme et à la position de la pointe qui doit être la plus conique possible et parfaitement verticale.

La variation du signal de champ proche a été analysée sur l'ancien montage du laboratoire fonctionnant en mode réflexion et avec le faisceau d'un laser krypton à 647 nanomètres focalisé avec une incidence de 57 degrès sur une surface de silicium [47]. C'est en faisant varier la position d'un polariseur tournant, de telle sorte que le champ passe graduellement de la direction parallèle à la direction perpendiculaire à l'axe de la pointe, que cette expérience a pu montrer pour la première fois l'existence d'une exaltation sous la pointe servant de sonde de champ proche optique.

Validation de l'approche théorique

Cette variation du signal mesuré suit sensiblement celle du carré du sinus de l'angle de polarisation β décrit plus haut, exactement comme le prévoit le modèle développé au laboratoire [42]. La validation de ce modèle confirme aussi celui développé par O. J. F. Martin et Christian Girard [45] et celui de L. Novotny [48] pour des pointes à géométrie plus réaliste utilisées comme pinces optiques.

Quelle est l'origine du signal en transmission?

Ces études prévoient et démontrent que l'exaltation est maximale lorsque la polarisation de l'onde incidente est parallèle à l'axe de la pointe, et que cette exaltation est pratiquement nulle lorsque le champ est perpendiculaire à cet axe et qu'il se pro-

page de l'apex vers la base du cône (au contraire, si le champ se propage dans le sens de la pointe, l'exaltation est plus importante comme l'ont prouvé H. Cory et ses collaborateurs [42]). On pourrait penser que le montage en transmission que nous avons développé est dans la configuration la plus défavorable pour qu'apparaisse une exaltation sous la pointe. Les troisième et quatrième parties de ce travail vont pourtant montrer que cela n'empêche pas la détection d'un signal de champ proche optique.

2.2.2 Approche de pointe sur couche de PMMA dopée à la Rhodamine B

Afin de quantifier le signal de champ proche optique dans la configuration en transmission, nous avons essayé de localiser des centres fluorescents (de la rhodamine B) noyés dans une matrice de polymère (du PMMA) avec ce montage en mode transmission. Pour que la sélection spatiale soit plus efficace nous avons utilisé le principe de la microscopie à deux photons permise par les très fortes puissances crêtes délivrées par le laser titane-saphir lorsqu'il fonctionne en mode impulsionnel (cf. 1.2 page 22 et suivantes). Les échantillons utilisés étaient fortement dopés en Rhodamine afin d'accroître le signal fluorescent. Malheureusement, l'expérience n'a pas été poursuivie, parce qu'à chaque fois que nous avons essayé d'approcher à moins d'un micromètre la pointe métallique du polymère, la surface a été localement détruite juste sous la pointe, comme s'il y avait « claquage » du polymère lorsque la pointe est dans le champ proche de la surface. Cette expérience ne nous a donc pas encore permis d'observer la fluorescence en champ proche, mais cet insuccès relatif confirme qu'il existe bien une exaltation sous la pointe, même lorsque le champ incident est polarisé perpendiculairement à l'axe du cône.

2.2.3 Exaltation d'une composante longitudinale du champ

La raison de ce phénomène réside probablement dans la nature du faisceau d'illumination, qui n'est pas une onde plane mais un faisceau gaussien focalisé sur la surface de l'échantillon. La focalisation introduit des composantes du champ électrique qui ne sont plus normales à l'axe de propagation $0z$ (cf. figure 2.4 page 44). Pour un fais-

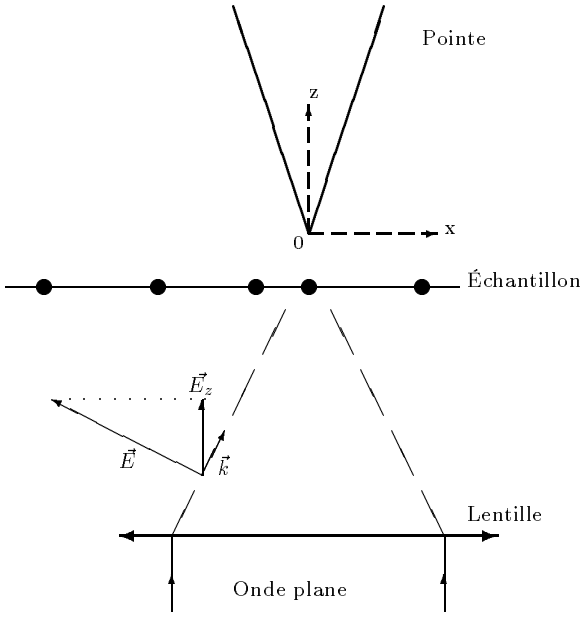


FIG. 2.4 – *Focalisation du champ sous la pointe.*

ceau gaussien, Lax, Louisell et McKnight ont montré en 1975 que, bien qu'à l'ordre zéro de la résolution des équations de Maxwell le champ électrique était transversal, au premier ordre apparaît une petite composante longitudinale [49]. G. P. Agrawal et D. N. Pattanyak ont donné, quatre ans plus tard, une forme plus rigoureuse à l'équation de propagation d'un faisceau gaussien lorsque l'approximation paraxiale n'est plus adéquate [50], et L. W. Davis en a donné une formulation assez simple en utilisant le potentiel vecteur [51].

Considérons un champ électromagnétique dont la dépendance temporelle est $e^{j\omega t}$ et le vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$. En jauge de Lorentz, le potentiel vecteur $\vec{A}$ [52] obéit aux deux relations :

$$\begin{aligned} \Delta\vec{A} + k^2\vec{A} &= -\mu_0\vec{J} \\ \vec{\nabla}.\vec{A} + \frac{j}{c^2}\omega V &= 0. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Les expressions du champ électrique et magnétique en fonction du potentiel vecteur sont :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - j\omega\vec{A}$$

$$\vec{B} \;=\; \vec{\nabla} \times \vec{A}. \tag{2.11}$$

Dans le vide et loin de toute charge le courant $\vec{J} = 0$ et la pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ donc la deuxième équation de 2.10 peut s'écrire $\vec{\nabla}.\vec{A} = -j\frac{k}{c}V$, d'où l'on déduit une formulation du champ électrique ne comprenant que le potentiel vecteur :

$$\vec{E} = -j\frac{c}{k}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}.\vec{A}) - jkc\vec{A}. \tag{2.12}$$

Si dans un système de coordonnées cartésien on choisit l'axe $0z$ comme direction de propagation et l'axe Ox dans la direction du potentiel vecteur $\vec{A} = A\vec{x}$, la première équation de 2.10 se réduit à l'équation scalaire :

$$\nabla^2 A + k^2 A = 0. \tag{2.13}$$

Comme l'onde se propage dans la direction des z positifs on peut écrire $A(\vec{r}) = \Phi(\vec{r})e^{-jkz}$ et en insérant cette expression dans l'équation 2.13 on obtient :

$$\nabla^2\Phi - 2jk\frac{\partial\Phi}{\partial z} = 0 \tag{2.14}$$

On introduit les variables sans dimension $x = w_0\xi$, $y = w_0\eta$ et $z = l\zeta$, où w_0 est le waist du faisceau gaussien, c'est-à-dire la dimension transversale minimale du faisceau, et $l = kw_0^2 = Z_R/2$, où Z_R est la longueur de Rayleigh qui donne une idée de la divergence du faisceau. Avec ces nouvelles variables et la définition de $s = w_0/l$, l'équation 2.14 devient :

$$\Big(\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\eta^2}\Big)\Phi - 2j\frac{\partial\Phi}{\partial\zeta} + s^2\frac{\partial^2\Phi}{\partial\zeta^2} = 0. \tag{2.15}$$

Lorsque le waist w_0 est grand devant la longueur d'onde, s est petit devant un et les solutions de l'équation 2.15 prennent la forme $\Phi = \Phi_0 + s^2\Phi_2 + s^4\Phi_4 + \cdots$. De l'équation 2.15 on déduit celle de l'équation à laquelle obéit Φ_0 :

$$\Big(\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\eta^2}\Big)\Phi_0 - 2j\frac{\partial\Phi_0}{\partial\zeta} = 0. \tag{2.16}$$

C'est l'équation d'onde paraxiale qui est à la base de la description de la propagation de faisceaux gaussiens [53].

Si l'on considère maintenant le champ électrique, avec l'équation 2.12 :

$$\begin{aligned}\vec{E} &= -j\frac{c}{k}\vec{\nabla}\Big(\frac{\partial A}{\partial x}\Big) - jkcA\vec{x} \\ &= j\Big(\frac{c}{k}\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - kcA\Big)\vec{x} - j\frac{c}{k}\frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x}\vec{y} - j\frac{c}{k}\frac{\partial^2 A}{\partial z \partial x}\vec{z}. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Avec les mêmes variables sans dimension que précédemment cette équation devient :

$$\vec{E} = -j\omega\left[\Big(s^2\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} + A\Big)\vec{x} + \Big(s^2\frac{\partial^2 A}{\partial \xi \partial \eta}\Big)\vec{y} + \Big(s^3\frac{\partial^2 A}{\partial \xi \partial \zeta}\Big)\vec{z}\right]. \tag{2.18}$$

Avec l'expression de $A(\vec{r}) = \Phi(\vec{r})e^{-jkz}$ donnée plus haut on obtient :

$$\vec{E} = -j\omega e^{-jkz}\left[\Big(s^2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \Phi\Big)\vec{x} + \Big(s^2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial \eta}\Big)\vec{y} + \Big(-js\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} s^3\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi \partial \zeta}\Big)\vec{z}\right].$$

Donc en utilisant l'expression de Φ en puissances de s donnée précédement le champ électrique peut s'écrire

$$\begin{aligned}\vec{E} \quad = \quad & -j\omega e^{-jkz}\left[\left(\Phi_0 + s^2\Big(\Phi_2 + \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \xi^2}\Big) + \cdots\right)\vec{x}\right. \\ & + \left(s^2\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \xi \partial \eta}\right)\vec{y} \\ & \left. + \left(-js\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} - js^3\Big(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \xi} + j\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \xi \partial \zeta}\Big) + \cdots\right)\vec{z}\right]. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Ceci prouve que lorsque s n'est pas très petit devant un, c'est-à-dire lorsque le waist du faisceau est de l'ordre de grandeur de la longueur de Rayleigh (ce qui est le cas lorsque le faisceau gaussien est trés focalisé), il existe une composante longitudinale du champ électrique dans un faisceau gaussien. Au premier ordre en s celle-ci vaut $E_z \simeq -s\omega\frac{\partial \Phi_0}{\partial \xi}e^{-jkz}$.

Dans nos expériences de champ proche optique où nous focalisons un faisceau laser visible ($450\ nm < \lambda < 800\ nm$) pour obtenir une tache de quelques micromètres de diamètre ($w_0 \simeq 2\mu m$), l'approximation paraxiale ($w_0 \gg \lambda$) n'est plus valable et les seconds termes du développement de E en puissances de s ne sont plus négligeables. Le premier terme qui s'ajoute à l'approximation paraxiale est parallèle à la propagation. Donc lorsque l'on illumine un cône métallique avec un faisceau laser de telle sorte que la propagation de la lumière ait lieu parallèlement à l'axe du cône, si le faisceau est

focalisé sur l'extrémité de la pointe celle-ci va exalter cette composante longitudinale. Lukas Novotny et ses collaborateurs ont calculé numériquement cette exaltation en développant les solutions de l'équation de propagation sur la base des polynômes d'Hermite-Gauss. Ils ont montré que cette exaltation, qui pourrait excéder un facteur 1000, est présente seulement lorsque les termes d'ordres supérieurs à l'approximation paraxiale sont considérés [54].

Dans les expériences de champ proche optique en transmission, et lorsque le faisceau se propage selon l'axe du cône, il est possible d'avoir une exaltation du champ électrique sous la pointe, due à un effet d'antenne, comme dans les expériences réalisées en incidence non normale où existe classiquement une composante du champ parallèle à l'axe de la pointe. C'est cet effet de pointe qui donne la bonne sensibilité des microscopes de champ proche optique fonctionnant avec une sonde métallique.

Troisième partie

Contrastes en champ proche optique : la transmission

Ce nouveau microscope optique de champ proche fonctionnant par transmission nous a permis d'étudier le champ proche optique sur des matériaux dont les caractéristiques optiques sont très différentes. Pour montrer le caractère polyvalent du montage, nous avons exécuté des expériences sur une marche de métal déposé sur un diélectrique, sur un film présentant des propriétés magnéto-optiques ainsi que sur des petits agrégats d'or [55].

Chapitre 1

La marche de chrome : un système modèle

La première expérience de mesure du signal optique en champ proche réalisée sur ce nouveau montage a été réalisée sur un échantillon présentant une franche discontinuité topographique et électromagnétique. En comparant les mesures optiques et topographiques, cette discontinuité permet de se rendre compte de l'aptitude du montage à révéler le champ proche optique dans le cas particulier d'un microscope en transmission. Ces mesures permettent aussi de vérifier la pertinence du mode transmission par comparaison avec les études effectuées sur le même échantillon en mode réflexion, cf. thèse de Renaud Bachelot [31]. De plus, la modélisation du comportement du champ électromagnétique près de cette discontinuité est plus aisée, ce qui permet une meilleure compréhension du rôle de la pointe et de la nature du signal détecté.

1.1 Présentation de l'expérience

1.1.1 Echantillon de Cr sur SiO_2

L'échantillon utilisé est constitué d'un dépôt de 50 nanomètres de chrome sur du quartz. Le dépôt a été réalisé par l'équipe de Yong Chen au laboratoire L2M de Bagneux et préparé par lithographie à faisceau d'électrons. Le masque utilisé lors du

dépôt a formé des lignes et des motifs de tailles variables. Ces structures ont fait apparaître des zones dans lesquelles le chrome est absent. Il est relativement aisé de trouver sur cet échantillon une zone de plusieurs dizaines de microns carrés de quartz nu, de dimension très supérieure à la longueur d'onde, dans laquelle seul un bord de chrome est visible. C'est cette « marche » de chrome qui est utilisée comme test du nouveau montage.

1.1.2 Le montage utilisé

L'échantillon est éclairé au moyen d'un laser hélium/néon à la longueur d'onde $\lambda = 633\ nm$, focalisé sur la surface grâce à un objectif $\times 20$, cf. figure 1.6 page 27. La tache de focalisation fait 5 micromètres de diamètre (l'ouverture de l'objectif d'illumination n'est pas complètement couverte). La polarisation du faisceau est choisie rectiligne. L'écran noir circulaire est installé après l'objectif de collection afin d'éliminer l'importante partie du faisceau directement transmise par l'échantillon et non diffusée par la sonde de champ proche, qui constitue donc un handicap, cf. section 1.2 22. Enfin pour améliorer la sensibilité on utilise un photomultiplicateur comme détecteur.

1.2 Images et profils « SNOM »

1.2.1 « AFM »

Comme dans les expériences précédentes sur une marche qui ont permis d'estimer la résolution du microscope à force atomique (AFM), cf. section 1.1.2 page 21, la marche métallique n'est pas parfaitement décrite (voir figure 1.1 page 56). Les profils réalisés perpendiculairement à la marche montrent une pente d'une cinquantaine de degrés (sensiblement suivant les pointes utilisées) entre le substrat et la surface métallique, correspondant à une convolution entre la forme de la pointe (la sonde, dont la forme à l'échelle du nanomètre ressemble à un cône arrondi) et celle de la marche (dont la forme devrait être celle d'un échelon presque parfait, c'est-à-dire, mathématiquement parlant, qu'elle peut être décrite par une fonction de Heaviside).

La hauteur de la marche mesurée par le microscope est de 50 nanomètres. Au cours de son travail de thèse [31], Renaud Bachelot avait mesuré 60 nanomètres. Cette différence de 10 nanomètres s'explique par la présence d'un dêpot d'or sur certaines zones de l'échantillon.

1.2.2 « SNOM »

Les expériences d'« approche de pointe» , réalisées en amenant la sonde près de la surface jusqu'à ce qu'elles soient en contact, nous ont permis d'observer que le signal optique mesuré augmentait jusqu'à ce que la pointe touche la surface de l'échantillon. L'absence d'un signal d'interférence au-dessus de l'échantillon est signe de l'absence d'un champ de référence pour nos mesures optiques donc, contrairement à d'autre cas que nous verrons par la suite, la mesure est une mesure de l'intensité du champ proche optique.

Les images de champ proche optique (SNOM) révèlent une variation du contraste optique au passage du substrat transparent à la marche métallique (voir figures 1.2 page 58 et 1.3 page 59). On notera que l'épaisseur du film métallique est supérieure à quatre fois l'épaisseur de peau du chrome ($e_{p_{Cr}} = \lambda/4\pi k_{Cr} = 11nm$ à $\lambda = \lambda_0/n$ et $\lambda_0 = 633nm$ soit une transmission de 1% à travers 50 nanomètres de chrome). Le film peut-être considéré comme opaque en champ lointain par rapport au substrat transparent. Quelle que soit la polarisation de la lumière incidente, le signal de champ proche optique obtenu loin de la discontinuité substrat-métal et en dehors du champ des figures 1.1 page 56 et 1.4 page 60 est faible, et cela que la sonde soit sur le diélectrique ou sur le métal. Ceci peut s'expliquer en considérant que le signal mesuré est, approximativement, la différence entre les valeurs du champ électromagnérique diffusé par la sonde dans ses deux positions extrêmes (position haute, à une centaine de nanomètres de la surface, et position basse, à moins d'un nanomètre de la surface). La mesure optique du microscope est donc un signal lié à la composante du gradient de champ perpendiculaire à la surface. Au-dessus du métal et loin de la discontinuité le champ électromagnétique est toujours nul, donc le signal (la différence) est nul(le). Au-dessus du diélectrique et loin de la discontinuité, on a une onde homogène propagative ; aussi la variation du champ électromagnétique est-elle lente comparativement

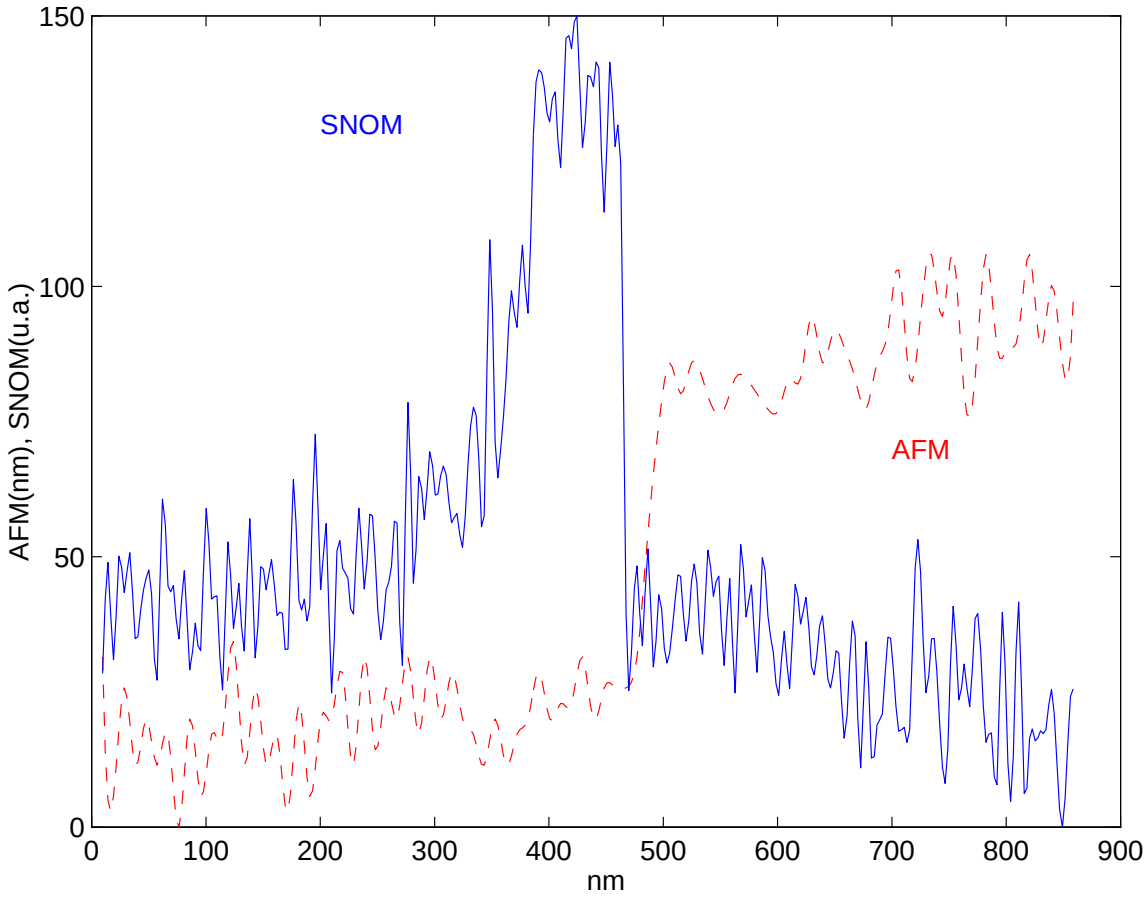


FIG. 1.1 – *Profils topographique(AFM, en nanométre et en pointillé) et de microscopie en champ proche optique(SNOM, unités arbitraires et en continu) obtenus sur une marche de chrome déposée sur un substrat transparent en polarisation "p".*

à ce qui se passe au passage entre le diélectrique et le métal, donc la différence est faible mais plus importante que sur le métal.

Lorsque la polarisation de la lumière incidente est perpendiculaire à la discontinuité (par commodité nous écrirons polarisation "p" ; cette polarisation est dite aussi polarisation TM dans certains articles), cf. figure 1.1 page 56, le signal de champ proche optique est très important près de la marche et sur le substrat, et diminue brusquement à l'aplomb du métal. Mais lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle à la discontinuité, cf. figure 1.4 page 60 (polarisation "s", dite aussi TE) la diminution du signal de champ proche optique est beaucoup plus lente au dessus du métal et le maximum du signal est plus faible. Ce comportement du signal est de fait très différent de celui qu'observait Renaud Bachelot [31]. Les mesures qu'il a réalisées montrent que le signal de champ proche optique en mode reflexion a la même forme que le signal topographique. Il est maximum sur le chrome et minimum sur le quartz, et au passage entre un milieu et l'autre la variation du signal est monotone.

1.3 Les modélisations de la marche

Des modèles simples ont été développés pour comprendre le comportement du signal de champ proche optique autour de la discontinuité. Ceci afin d'éviter la confusion classique, dans le domaine du champ proche optique, entre les origines topographiques et les origines optiques de ce signal [56]. Du fait de la symétrie de l'échantillon et afin de simplifier les calculs, tous les modèles développés ici sont à deux dimensions.

1.3.1 Modèle scalaire

Le plus simple consiste à améliorer, pour la transmission, le modèle que Philippe Gleyzes avait développé en mode réflexion afin d'introduire le concept de microscopie optique de champ proche avec une sonde sans ouverture [57]. Ce modèle a été développé indépendamment par Marek W. Kowarz pour rendre compte des influences respectives du champ évanescent et du champ propagatif sur le signal de champ proche optique [58]. C'est un calcul numérique basé sur la formule de diffraction de Rayleigh-

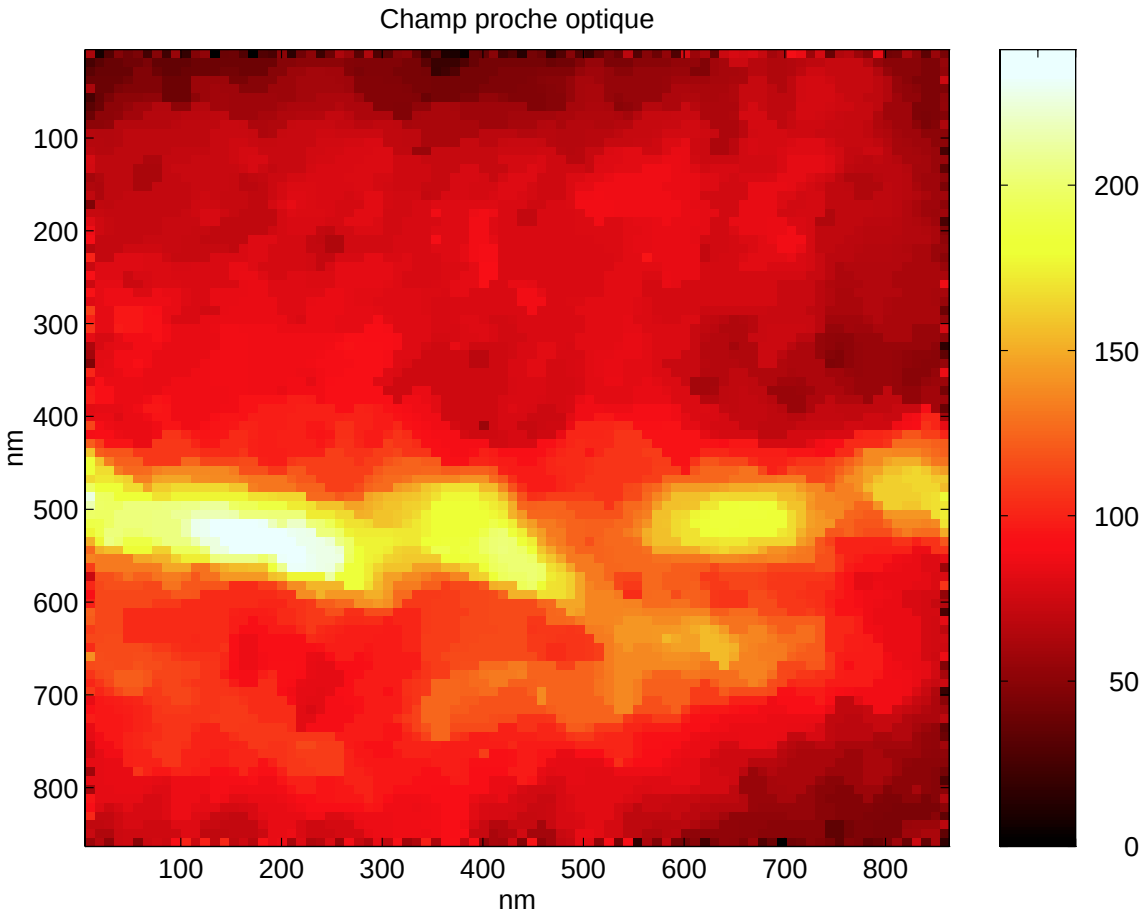


FIG. 1.2 – *Image de microscopie en champ proche optique(SNOM) obtenue sur la marche de chrome en polarisation "p"(les valeurs indiquées sur l'échelle sont arbitraires).*

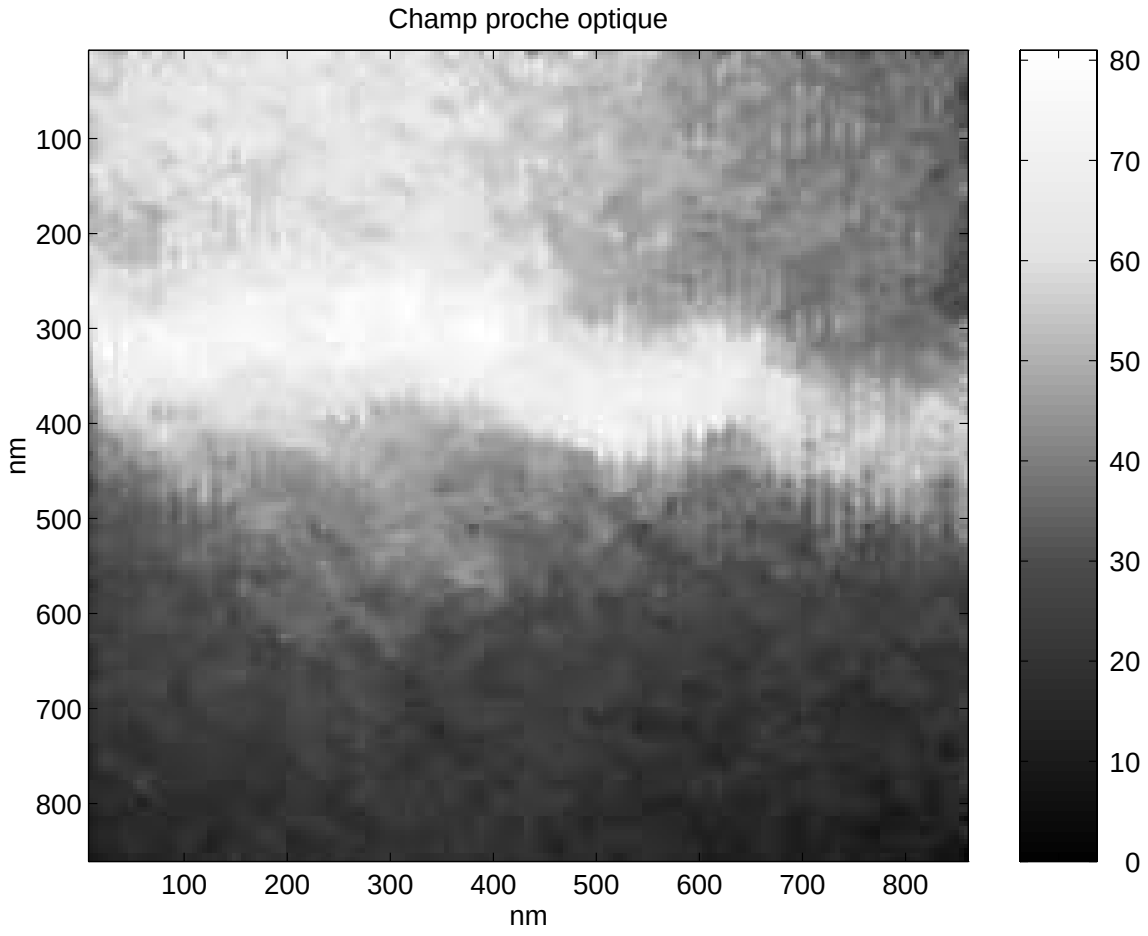


FIG. 1.3 – *Image de microscopie en champ proche optique(SNOM) obtenue sur la marche de chrome en polarisation "s"(l'échelle est la même que dans la figure 1.2).*

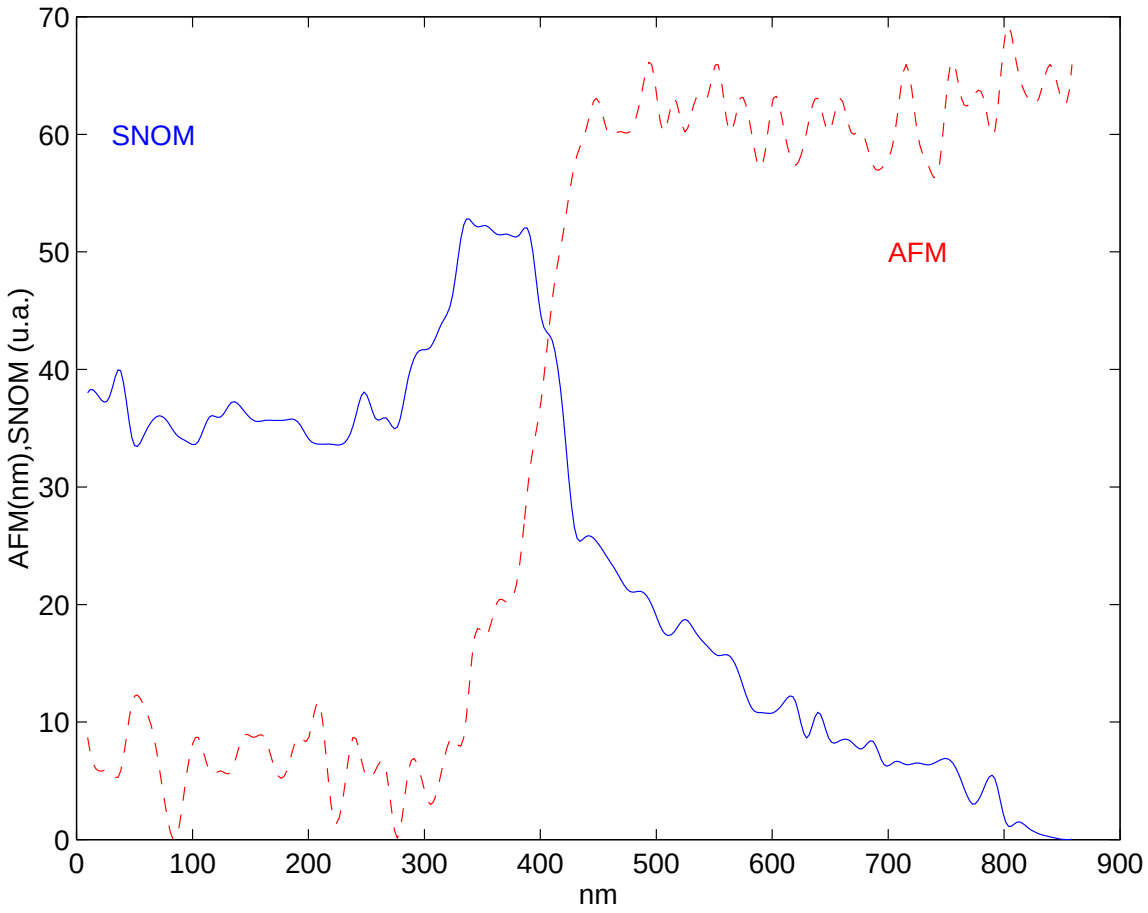


FIG. 1.4 – *Profils topographique(AFM, en nanomètres et en pointillé) et de microscopie en champ proche optique(SNOM, unités arbitraires et en trait plein) obtenus sur la marche de chrome en polarisation "s".*

Sommerfeld. Le modèle prend en compte la propagation du faisceau gaussien focalisé sur la surface et fait une approximation sur l'effet de la sonde. La sonde est considérée comme un écran absorbant percé d'un trou de 20 nanomètres (approximativement égal au rayon de courbure de nos pointes) qui se déplace horizontalement (suivant $x'x$) au-dessus d'un demi-plan de même nature représentant la marche métallique, cf. figure 1.5 page 62. A ce déplacement horizontal de la sonde est ajouté un déplacement perpendiculaire afin de tenir compte du mouvement vertical de la pointe. Ce déplacement, suivant $y'y$, permet de simuler la détection synchrone du signal optique en faisant la différence entre le signal calculé, le module carré du champ, en position basse (à un nanomètre de l'échantillon) et le signal calculé en position haute (à cent nanomètres de l'échantillon).

Comme nous l'avons vu avec l'équation 1.1 page 28, la détection synchrone est l'intégration d'un produit du signal par une sinusoïde. R. Laddada a observé dans son travail de thèse [59] que le calcul de cette démodulation par celui de la transformée de Fourrier du signal oscillant était similaire à celui du produit du signal par une sinusoïde. Des études numériques préliminaires nous ont permis d'observer les même similitudes. Comme, de plus, ces études montrent peu de différences entre la multiplication du signal par une sinusoïde et la simple différence entre le signal en haut et en bas de la trajectoire de la pointe, nous ne sommes contenté de cette dernière pour simuler la détection synchrone à la fréquence d'oscillation de la pointe.

On notera que dans ce calcul on ne tient pas compte des propriétés électromagnétiques du métal, considéré comme un écran opaque, ni de la polarisation de l'onde incidente.

Le résultat est présenté figure 1.6 page 63, en abscisse le déplacement $x'x$. Il représente la valeur absolue de l'intensité calculée afin de permettre une comparaison plus aisée avec le résultat expérimental. Les valeurs obtenues loin de la discontinuité sont à peu près identiques à celles mesurées. Mais ce calcul décrit une inversion de contraste au passage sur le demi-plan, la franche discontinuité visible au point d'abscisse $x = 0$, qui n'a jamais été observée, ni en polarisation "p", ni en polarisation "s", cf. les figures 1.1 et 1.4 page 56 et 60. De plus le maximum de signal est décalé vers la droite de la figure, c'est-à-dire qu'il se trouve sur l'échantillon, bien que les

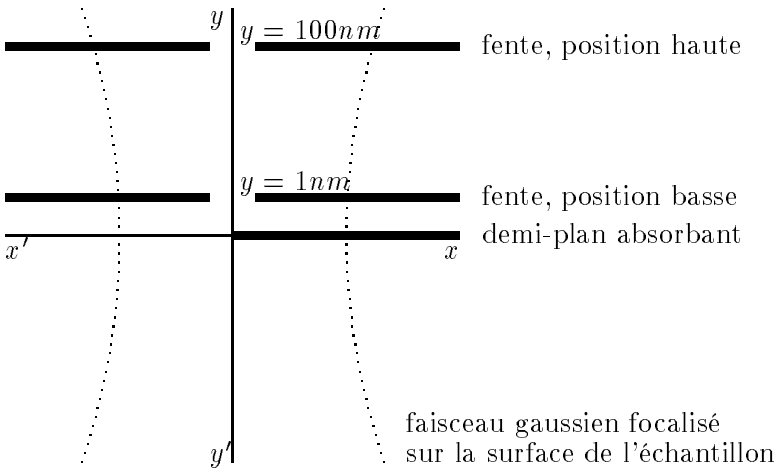


FIG. 1.5 – *Géométrie utilisée pour le calcul de type Rayleigh-Sommerfeld. Le faisceau gaussien focalisé est représenté en pointillé. La propagation est dans la direction des y positifs.*

deux profils expérimentaux aient leur maximum en dehors. Il n'est pas inutile de mentionner que ce résultat fut obtenu pour un temps de calcul relativement long, plus de six heures sur un ordinateur équipé d'un processeur Pentium 200 MHz.

1.3.2 Modèles analytiques

Afin d'améliorer ce modèle, nous avons développé des calculs basés sur les formules analytiques décrivant le champ éléctromagnétique près d'un demi-plan conducteur. Ces modèles permettent de décrire le comportement vectoriel du champ. De plus, le temps de calcul est ramené de six heures à une minute en assimilant le faisceau gaussien de 5 μm de diamètre à une seule onde plane, ce qui semble acceptable pour l'examen des effets de champ proche au voisinage de la discontinuité (une zone de $0,5$ μm de rayon).

Le demi-plan conducteur

Nous avons d'abord utilisé les formules analytiques du champ électromagnétique près d'un demi-plan conducteur données par Van Bladel dans les pages 126 à 131 de

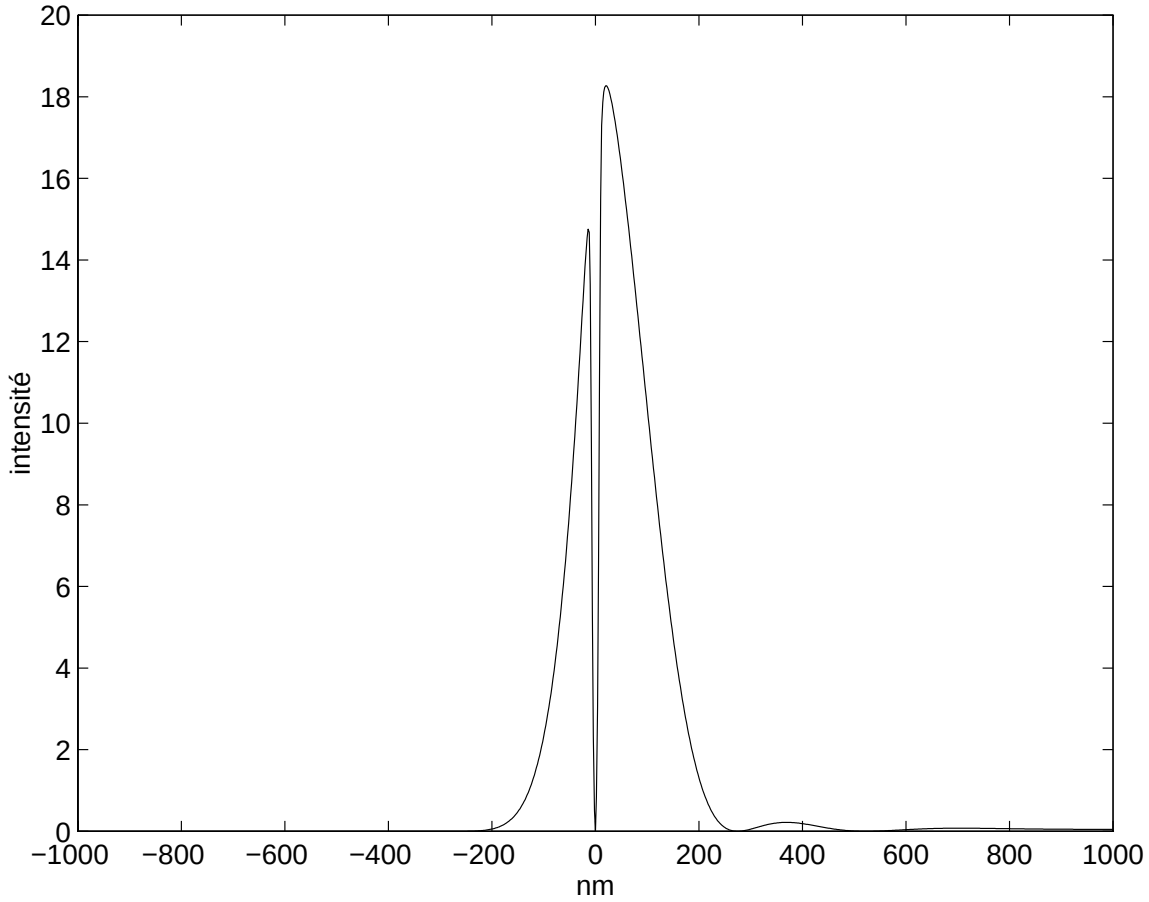


FIG. 1.6 – *Résultat du calcul de type Rayleigh-Sommerfeld où l'échantillon et la sonde sont considérés comme des objets absorbants.*

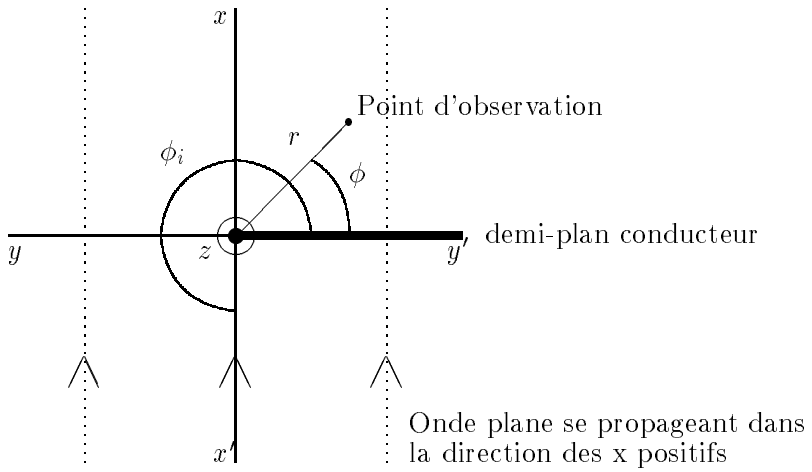


FIG. 1.7 – *Géométrie utilisée pour le modèle sur le demi-plan conducteur.*

son livre sur les singularités électromagnétiques [44].

Dans ce modèle, l'échantillon est un demi-plan infiniment fin, de conductivité infinie, illuminé par une onde plane se propageant dans le vide perpendiculairement à ce demi-plan. La sonde de champ proche est supposée passive [60, 61], c'est-à-dire qu'elle diffuse le champ proche vers le champ lointain sans le perturber. Le signal détecté est donc, dans ce modèle, l'intensité ou l'énergie du champ éléctromagnétique diffusé à l'apex de la pointe. Le champ électrique incident orienté parallèlement à l'axe $0z$, cf. figure 1.7 page 64, a la forme $E_{zi} = E_0 e^{jkr\cos(\phi-\phi_i)}e^{-j\omega t}$ en coordonées cylindriques. E_0 est le module du champ électrique, $j = \sqrt{-1}$, $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{x}$ est le vecteur de propagation dans la direction $0x$, ϕ_i est l'angle d'incidence mesuré par rapport au demi-plan (égal à $3\pi/2$ dans notre cas), $\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y}$ est la position de l'apex de la sonde et ϕ est l'angle entre $\vec{r}$ et le demi-plan conducteur. De même nous pouvons écrire le champ magnétique incident perpendiculaire au plan de la figure, $H_{zi} = H_0 e^{jkr\cos(\phi-\phi_i)}e^{-j\omega t}$. Pour simplifier l'écriture, nous omettrons le terme $e^{j\omega t}$. Si nous nous intéressons au signal détecté lorsque la polarisation de l'onde incidente est parallèle au plan de la figure, polarisation que nous avons appelé polarisation "p", $E_{zi} = 0$ et le champ magnétique $\vec{H} = H_z\vec{z}$ est perpendiculaire au plan d'incidence. La solution de l'équation de Helmholtz $(\nabla^2 + k^2)H_z(x,y) = 0$ est la solution d'un problème déjà abondamment traité par Henri Poincaré en 1889[62] et par Arnold Sommerfeld [63] huit ans plus

tard, et définitivement résolu par ce dernier [64]. Elle s'écrit :

$$H_z = \frac{1+j}{2} H_0 \left[e^{jkr\cos(\phi-\phi_i)} \int_{-\infty}^{2\sqrt{\frac{kr}{\pi}}\cos\left(\frac{\phi-\phi_i}{2}\right)} e^{-j\frac{\pi u^2}{2}} du + \right.$$
$$\left. + e^{jkr\cos(\phi+\phi_i)} \int_{-\infty}^{2\sqrt{\frac{kr}{\pi}}\cos\left(\frac{\phi+\phi_i}{2}\right)} e^{-j\frac{\pi u^2}{2}} du \right]. \tag{1.1}$$

Cette solution peut-être écrite en termes d'intégrales de Fresnel $F(\omega) = \int_0^\omega e^{-j\frac{\pi u^2}{2}} du$, où $F(+\infty) = 0$. On peut donc écrire la composante perpendiculaire du champ magnétique sous la forme :

$$H_z = \frac{1+j}{2} H_0 \left[e^{jkr\cos(\phi-\phi_i)} \left(F(+\infty) + F\left(2\sqrt{\frac{kr}{2}} \cos\left((\phi-\phi_i)/2 \right) \right) \right) + \right.$$
$$\left. + e^{jkr\cos(\phi+\phi_i)} \left(F(+\infty) + F\left(2\sqrt{\frac{kr}{2}} \cos\left((\phi+\phi_i)/2 \right) \right) \right) \right]. \tag{1.2}$$

Seule nous intéresse la zone dite de champ proche, c'est-à-dire la zone où les distances caractéristiques sont très inférieures à la longueur d'onde, $r \ll \lambda$ ou $kr \ll 1$. Nous pouvons donc utiliser l'approximation des intégrales de Fresnel pour des ω très inférieures à un: $F(\omega) \cong \omega(1 - 1/6 j\pi\omega^2 + \cdots) \cong \omega$. De plus, dans l'expérience que nous cherchons à modéliser, l'angle que fait la direction du vecteur d'onde incident avec le demi-plan est $\phi_i = 3\pi/2$, cf. figure 1.7 page 64 (on rappelle que dans ces expériences, l'illumination et la collection sont dans l'axe du microscope, perpendiculaire au demi-plan). Le champ magnétique peut alors s'écrire :

$$H_z \cong -H_0 \left[1 + (j+1)\sqrt{2kr/\pi} \cos\frac{\phi}{2} \right]. \tag{1.3}$$

Ce qui permet d'obtenir E_r et E_ϕ en utilisant les équations de Maxwell, plus précisément l'équation locale $\nabla \times \vec{H} = j\omega\epsilon_0 \vec{E}$. Comme $\vec{H} = H_z \vec{z}$ et que le système est invariant par translation selon l'axe $0z$, cette équation se réduit à:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r}\frac{\partial H_z}{\partial \phi} &= j\omega\epsilon_0 E_r \\ \frac{\partial H_z}{\partial r} &= -j\omega\epsilon_0 E_\phi. \end{aligned} \tag{1.4}$$

Des équations 1.3 et 1.4 il est facile de déduire les composantes de $\vec{E}$.

$$E_r \cong E_0\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}\frac{1-j}{\sqrt{2kr\pi}}\sin\frac{\phi}{2} \tag{1.5}$$

$$E_\phi \cong E_0\sqrt{\mu_0/\epsilon_0}\frac{1-j}{\sqrt{2kr\pi}}\cos\frac{\phi}{2}. \tag{1.6}$$

De même est-il possible d'écrire, dans le cas de la polarisation dite "s", où $H_z = 0$ et le champ électrique $\vec{E}$ est parallèle à la discontinuité et à l'axe $0z$, la solution de l'équation de Helmholtz en termes d'intégrales de Fresnel, lorsque l'angle d'incidence est $\phi_i = 3\pi/2$ comme c'est le cas dans l'expérience:

$$E_z = \frac{1+j}{2}E_0\Bigg[e^{jkr\cos(\phi-\phi_i)}\left(F(+\infty)+F\left(2\sqrt{\frac{kr}{2}}\cos\left((\phi-\phi_i)/2\right)\right)\right)+$$
$$+\,e^{jkr\cos(\phi+\phi_i)}\left(F(+\infty)+F\left(2\sqrt{\frac{kr}{2}}\cos\left((\phi+\phi_i)/2\right)\right)\right)\Bigg]. \tag{1.7}$$

Avec les mêmes approximations que précédement, le champ électrique s'écrit:

$$E_z \cong E_0\left[(1+j)\sqrt{2kr\pi}\cos\frac{\phi}{2} - jkr\sin\frac{\phi}{2}\right]. \tag{1.8}$$

Ce qui permet de trouver, en utilisant une des équations de Maxwell, les composantes du champ magnétique. L'équation $\nabla\times\vec{E} = -j\omega\mu_0\vec{H}$ se décompose ici facilement en fonction des composantes du champ magnétique et électrique:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial E_z}{\partial\phi} = -j\omega\mu_0 H_r$$
$$\frac{\partial E_z}{\partial r} = j\omega\mu_0 H_\phi. \tag{1.9}$$

Les composantes de $\vec{H}$ se déduisent des équations 1.8 et 1.9.

$$H_r \cong H_0\sqrt{\epsilon_0/\mu_0}\left[\frac{j-1}{\sqrt{2kr\pi}}\cos\frac{\phi}{2}+\cos\phi\right] \tag{1.10}$$

$$H_\phi \cong H_0\sqrt{\epsilon_0/\mu_0}\left[\frac{1-j}{\sqrt{2kr\pi}}\sin\frac{\phi}{2}-\sin\phi\right]. \tag{1.11}$$

Nous utilisons ces valeurs pour déterminer celles du champ électromagnétique à l'apex de la pointe près du demi-plan conducteur, avec $\lambda = 633\ nm$. Ceci nous

permet de trouver la valeur de l'énergie diffusée en chaque point par la pointe et collectée en champ lointain au-dessus de l'échantillon. Nous rappelons à ce propos qu'au cours de la détection, afin de séparer le champ proche diffusé par la pointe du champ lointain, la pointe vibre verticalement au-dessus de l'échantillon, cf. section 1.1 page 15 et suivantes. Pour simuler cette vibration sinusoïdale du diffuseur au-dessus de chaque point de l'échantillon, nous avons fait la somme des énergies calculées en 20 points compris entre les hauteurs $x = 1\ nm$ (distance minimale entre l'apex de la pointe et l'échantillon) et $x = 101\ nm$ (distance maximale entre l'apex de la pointe et l'échantillon). Cette simulation plus réaliste du mouvement sinusoïdal de la pointe est possible ici, contrairement au cas précédent où nous faisions seulement la différence entre le signal diffusé par la pointe en haut et en bas de sa trajectoire, car les temps de calculs ont été ramenés à des durées plus raisonnables. Il est à noter cependant que cette simulation plus réaliste du déplacement de la pointe dans le champ change peu la forme et la valeur du signal par rapport à ce que l'on obtient si nous ne faisons que la différence entre la valeur de l'énergie diffusée en haut et en bas de la trajectoire de la pointe.

Pour simuler les profils réalisés, nous avons calculé cette somme en différents points de part et d'autre de l'axe des ordonnées. La figure 1.8 page 68 est le résultat du calcul de ces sommes lorsque la polarisation de l'onde incidente est perpendiculaire au plan d'incidence, polarisation "p". Le signal est donné par la valeur en chaque point du vecteur de Poynting dirigé vers le détecteur $P_x(x,y) = P_r(r,\phi)\sin\phi + P_\phi(r,\phi)\cos\phi = E_\phi(r,\phi)H_z^*(r,\phi)\sin\phi - E_r(r,\phi)H_z^*(r,\phi)\cos\phi$, avec $x = r\sin\phi$ et $y = -r\cos\phi$. Comme les approximations apportées aux solutions générales limitent la validité des calculs à la zone de champ proche, typiquement la zone comprise dans un rayon d'une cinquantaine de nanomètres autour de la discontinuité, par une procédure d'interpolation linéaire nous avons ramené les valeurs du champ à celles déduites des mesures sur les bords. Dans le cas de la polarisation "p", le comportement du vecteur de Poynting calculé est similaire au signal mesuré (voir figure 1.1 page 56). Le maximum du signal est cette fois-ci en dehors de la marche conductrice ce qui est conforme au comportement du signal mesuré. Le calcul montre une augmentation relativement lente du vecteur de Poynting (que nous assimilons au signal mesuré) avant le demi-plan et

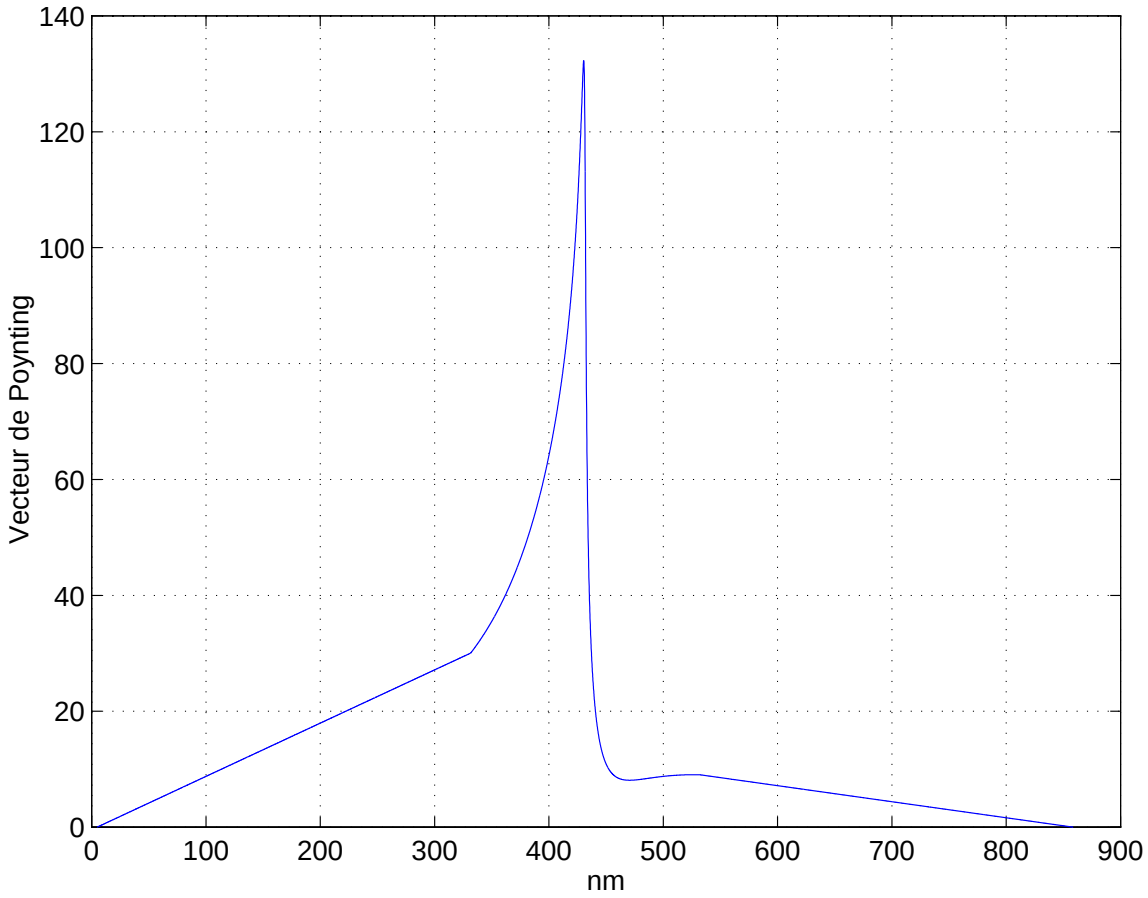


FIG. 1.8 – *Modélisation du signal de champ proche optique sur un demi-plan conducteur en polarisation "p". Le bord du demi-plan est situé à l'abscisse* $x = 430\ nm$.

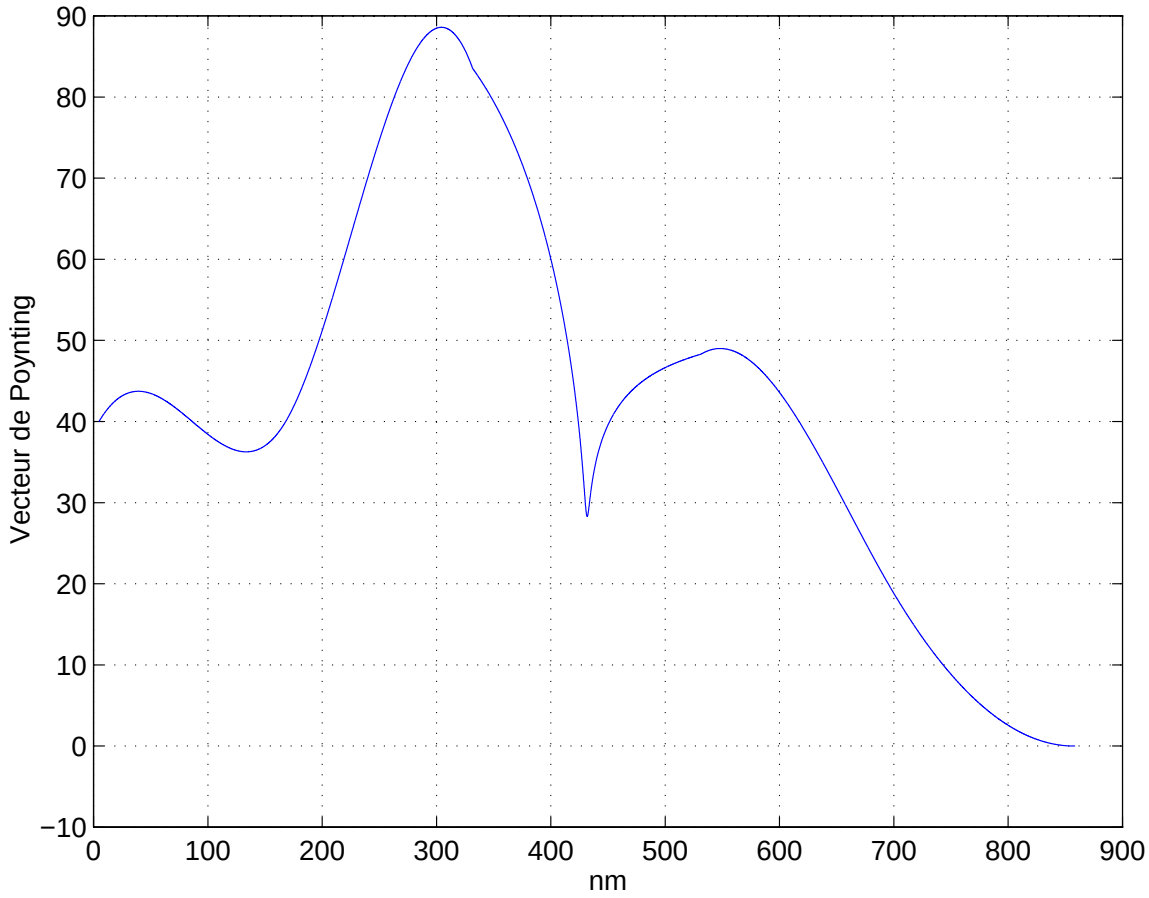


FIG. 1.9 – *Modélisation du signal de champ proche optique sur un demi-plan conducteur en polarisation "s". Le bord du demi-plan est situé à l'abscisse* $x = 430\ nm$.

une brusque diminution du signal au-dessus du demi-plan conducteur (situé, pour permettre une comparaison plus aisée avec l'expérience, à l'abscisse $x = 430\ nm$) comme dans le profil expérimental, et ceci bien qu'aucune topographie n'ait été introduite dans notre modèle. Ce qui nous permet de penser que la résolution obtenue dans cette expérience est probablement un effet purement optique et qu'elle n'est pas due à la topographie. Dans ce cas la résolution de notre microscope au cours de cette expérience est donnée par la brusque décroissance du signal optique au dessus de la discontinuité, qui a lieu en exactement dix nanométres. Si l'on définit la résolution par la distance pendant laquelle le signal passe de quatre-vingt dix pour cent de sa valeur à dix pour cent de sa valeur, la résolution optique sur ce profil est de sept nanomètres.

La figure 1.9 page 69 donne la forme de la composante selon l'axe $0x$ du vecteur de Poynting calculé en polarisation "s". Dans ce cas le signal décroît beaucoup plus lentement près de la discontinuité, ce qui est conforme aux profils expérimentaux, voir figure 1.4 page 60. Et là aussi le maximum du signal est en dehors de la marche métallique. Mais le comportement du vecteur de Poynting est discontinu au-dessus du demi-plan conducteur, ce que les profils expérimentaux 1.1 page 56 et 1.4 page 60 ne permettent pas d'observer. C'est pour essayer de comprendre analytiquement cette différence entre l'expérience et la modélisation du signal en polarisation "s" que nous avons développé plusieurs modèles prenant en compte la topographie de l'échantillon.

1.3.3 Lame épaisse

Pour rendre compte de la topographie de l'échantillon, il faut introduire une approximation sur la forme de la marche, c'est-à-dire sur la forme de la structure de chrome au bord du substrat transparent. En premier lieu, nous supposerons que celle-ci est convexe et que l'angle entre le substrat et le chrome est un angle obtus, cf. figure 1.10 page 71. La forme de cette lame de chrome peut-être modélisée en introduisant un changement de variable adéquat dit transformation de Schwartz-Christofel [65] qui est un cas particulier de la transformation de Schwartz [66]. Dans le cadre de cette transformation, on définit la demi-hauteur de la lame a et la variable $u = a/\pi(-\chi + e^{\chi}) + w$ qui est telle que $u = x + jy$, où $j = \sqrt{-1}$, $\chi = \phi + j\psi$ et

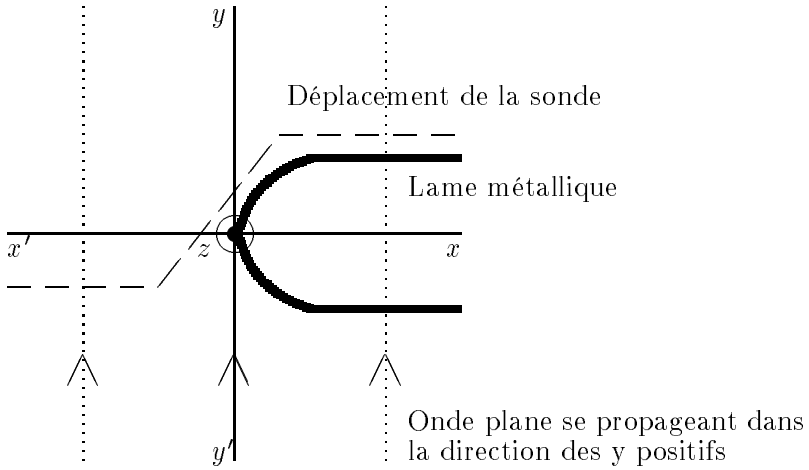


FIG. 1.10 – *Géométrie du modèle de la lame métallique en polarisation "s". Le mouvement de la sonde (la pointe) est indiqué par les lignes brisées. Les bords de la lame métallique sont indiqués en gras.*

$w = \alpha + j\beta$. La figure 1.11 page 72 montre la correspondance entre (ϕ, ψ) et (x, y). Inversement, les variables cartésiennes x et y s'écrivent :

$$x = a/\pi(1 - \phi + e^{\phi}\cos\psi) \tag{1.12}$$

$$y = a/\pi(\pi - \psi + e^{\psi}\sin\psi) \tag{1.13}$$

Dans ce modèle le substrat est remplacé par le vide. L'équation de Helmholtz pour E_z, c'est-à-dire pour la polarisation "s" qui nous occupe, est $(\nabla^2 + k^2)\, E_z = 0$, qui s'écrit $\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + k^2 E_z = 0$ dans le plan (x, y) pour un angle d'incidence ψ_0. Soit, après le changement de variables,

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial \psi^2} + k^2 \left[\frac{a^2}{\pi^2}\left(1 - 2e^{\phi}\cos\psi + e^{2\phi}\right)\right] E_z = 0. \tag{1.14}$$

En posant $\rho = \frac{a}{\pi}e^{\phi}$, que l'on peut assimiler à une coordonnée radiale, on peut simplifier l'écriture de l'équation de Helmholtz après avoir remarqué que $\nabla^2 F(\rho, \psi) = \frac{\partial^2 F(\rho,\psi)}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial F(\rho,\psi)}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 F(\rho,\psi)}{\partial \psi^2}$:

$$\rho^2 \nabla^2 E_z(\rho, \psi) + k^2 R^2 E_z(\rho, \psi) = 0, \tag{1.15}$$

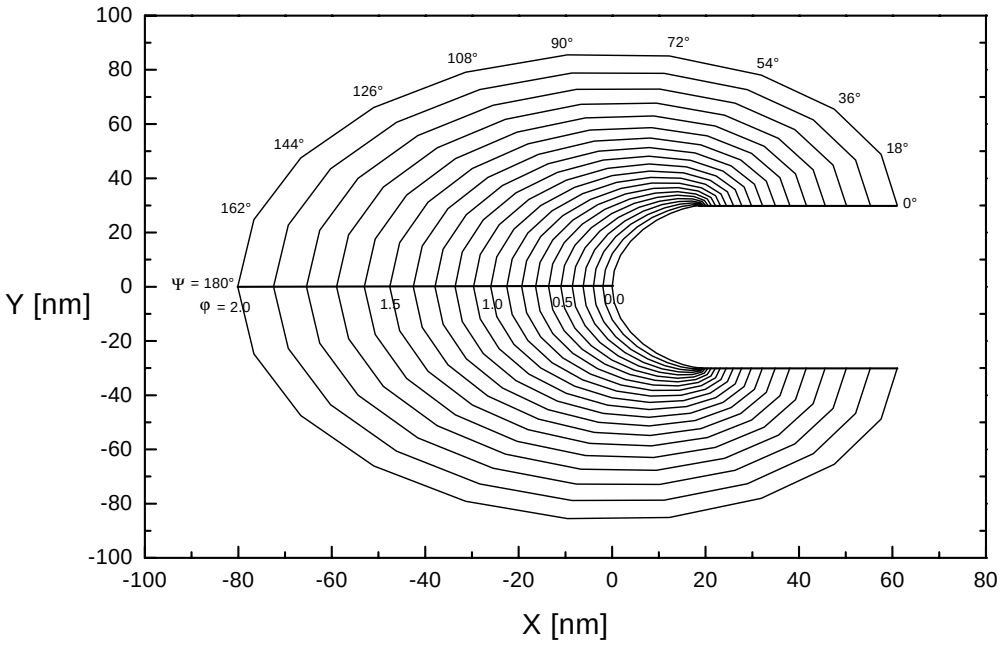


FIG. 1.11 – *Transformation de Schwartz-Christofel entre* $(\phi, \psi) = (\varphi, \psi)$ *et* (x, y) *pour le modèle de la lame métallique. Les courbes représentées sont des courbes d'égale* $\varphi = \phi$. *La lame (l'échantillon) est la zone à droite de la courbe de niveaux* $\varphi = 0$.

où $R^2 = \rho^2 - 2(a/\pi)\rho\cos\psi + (a/\pi)^2$. Sachant que $ka/\pi \ll 1$ et que $0 \leq \psi \leq 2\pi$, il est possible de déterminer les différentes solutions pour les valeurs de E_z suivant les valeurs de ϕ.

Pour des ϕ petits, c'est-à-dire pour des ϕ tels que $-10\ nm \leq x \leq 35\ nm$ et $-35\ nm \leq y \leq +35\ nm$, le troisième terme de l'équation 1.14 est négligeable et la solution pour E_z s'écrit :

$$E_z = 2E_0 e^{-j\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{8ka}{\pi^2}} \sinh\frac{\phi}{2} \sin\frac{\psi}{2} \sin\frac{\psi_0}{2} \tag{1.16}$$

Pour de plus grandes valeurs de ϕ le deuxième terme de l'equation 1.15 devient pratiquement égal à $k^2\rho^2 E_z$ et une solution pour l'équation 1.15 est

$$E_z = 2E_0 e^{-j\frac{\pi}{4}} J_{1/2}(k\rho) \sin\frac{\psi}{2} \sin\frac{\psi_0}{2} \tag{1.17}$$

où $J_{1/2}(k\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi k\rho}} \sin(k\rho)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1/2.

Pour de très grandes valeurs de ϕ, le champ E_z est donné par toutes les solutions de l'équation 1.15 lorsque le deuxième terme de cette équation peut s'écrire comme précédemment $k^2\rho^2 E_z$.

$$E_z = 2E_0 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-j\frac{n\pi}{4}} J_{n/2}(k\rho) \sin\frac{n\psi}{2} \sin\frac{n\psi_0}{2} \tag{1.18}$$

où $J_{n/2}(k\rho)$ est la fonction de Bessel d'ordre $n/2$. La solution de l'équation 1.18 est une généralisation de l'équation 1.17. On peut remarquer que lorsque ϕ tend vers l'infini $\rho\cos\phi$ tend vers x et $\rho\sin\phi$ tend vers y, dans ce cas la lame tend vers un demi-plan infiniment fin. Un article récent [65] a montré que ce modèle donnait un résultat similaire à celui obtenu par Dominique Barchiesi, du laboratoire d'optique P.M. Duffieux de l'université de Franche-Comté à Besançon, avec un modèle numérique. Dans nos calculs la demi-hauteur a de la lame a été prise égale à la demi-hauteur déterminée sur l'échantillon de chrome, c'est-à-dire égale à 25 nanomètres. Afin de reproduire au mieux la mesure nous avons pris le profil topographique de la figure 1.4 comme référence pour la position de la pointe (la sonde de champ proche). Considérant que ce profil donne la position exacte de la sonde et donc de l'endroit où a lieu la mesure, nous avons calculé en chaque point de ce profil l'intensité du champ électrique ainsi

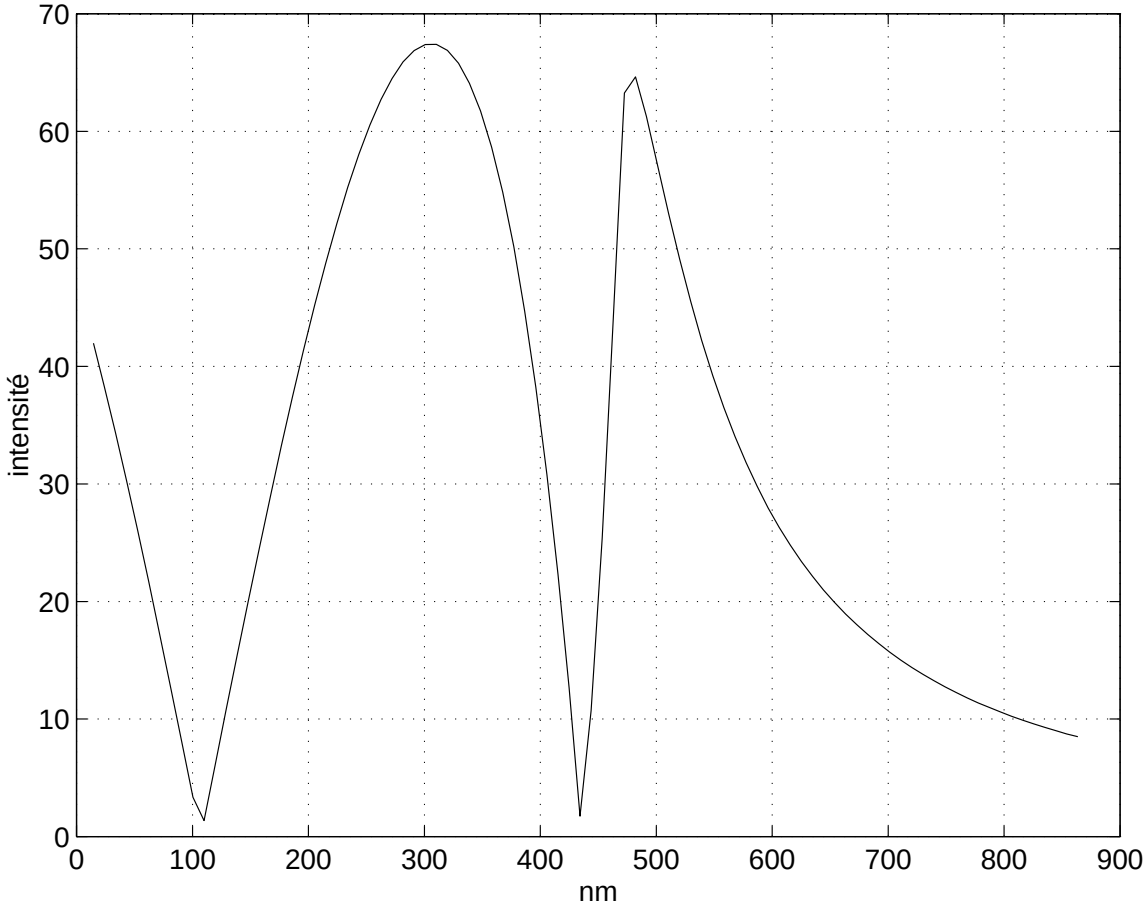


FIG. 1.12 – *Modélisation du signal de champ proche optique sur une lame conductrice en polarisation "s".*

que l'intensité 100 nm plus haut. Nous avons simulé la détection synchrone qui est à la base de notre système de mesure en faisant la différence entre ces deux intensités.

Les solutions des équations 1.16 à 1.18 nous permettent de calculer l'intensité. Le calcul montre que la solution de l'équation 1.18 est en très bonne approximation identique à celle des solutions des équations 1.16 et 1.17 dans le domaine de validité de chacune de ces deux dernières. Le calcul de la solution de l'équation 1.18 suffit donc pour donner les valeurs de l'intensité sur toute la longueur du profil expérimental. De plus à partir de $n = 25$ la série $\sum_{n=1}^{\infty}$ de la solution de l'équation 1.18 converge suffisamment pour qu'il ne soit pas nécessaire de calculer les termes suivants. Nous n'avons donc calculé que les vingt-cinq premiers termes. La figure 1.12 donne la valeur absolue de la différence d'intensités en polarisation "s". Pour simplifier les calculs nous n'avons pas calculé le vecteur de Poynting comme dans le modèle précédent du demi-plan infiniment fin. Nous nous sommes contentés du calcul de l'intensité du champ électrique.

Le résultat est plus éloigné du profil expérimental que ne l'est celui effectué au-dessus d'un demi-plan conducteur, et ceci malgré l'introduction d'une forme en lame épaisse plus proche de celle de l'échantillon. La discontinuité au bord de la marche métallique de la figure 1.12 est ainsi beaucoup plus prononcée dans ce modèle qu'elle ne l'est dans le modèle précédent. Mais ce qui pose le plus de problèmes avec ce modèle, c'est qu'il décrit un deuxième passage à zéro du signal à la distance $\lambda/2$ du bord de la lame du côté non-conducteur (on rappelle qu'afin de faciliter la comparaison avec l'expérience le bord de la marche est situé à l'abscisse $x = 430$ nm comme dans les profils expérimentaux). Ce deuxième passage à zéro n'a jamais été observé expérimentalement.

1.3.4 Le coin

Puisque cette hypothèse sur la forme de la marche de chrome ne donne pas le résultat que nous espérions, nous avons essayé d'effectuer la même étude sur une marche dont le bord ne ressemblerait plus à un demi-cercle mais à un coin. Dans ce cas nous supposons que l'angle $2a$, celui que fait le bord en chrome qui est en contact avec le substrat, est aigu, cf. figure 1.13 page 76. Ici aussi le substrat transparent est

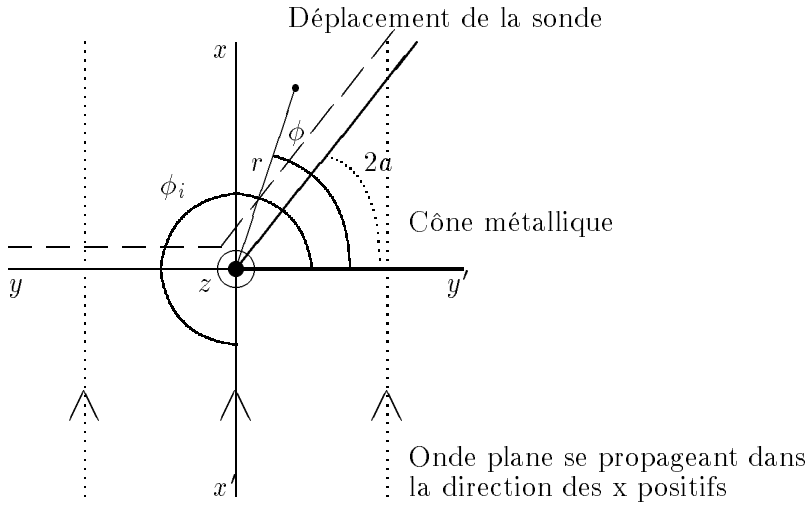


FIG. 1.13 – *Géométrie du modèle du cône métallique. Le mouvement de la sonde (la pointe) est indiqué par les lignes brisées, "a" est le demi-angle du cône métallique. Les bords de ce dernier sont indiqués en gras.*

assimilé au vide. Les formules que nous utilisons sont celles développées pour calculer les valeurs du champ électromagnétique à l'apex d'un coin métallique [67]. Nous ne traitons que le cas de la polarisation "s", celle qui nous pose problème. Les coordonnées cylindriques (r, ϕ, z) sont indiquées figure 1.13 page 76 et sont telles que l'axe Oz soit l'arête du coin, r soit la distance au coin et ϕ soit l'angle avec la bissectrice du coin métallique. L'expression du champ électrique est :

$$E_z = E_0 \frac{2\pi}{\pi - a} \sum_{m=1}^{\infty} j^{\frac{m\pi}{2(\pi-a)}} J_{\frac{m\pi}{2(\pi-a)}}(k\rho) \sin\frac{m\pi}{2(\pi-a)}(\phi_i - 2a) \sin\frac{m\pi}{2(\pi-a)}(\phi - 2a). \quad (1.19)$$

où ϕ_i est l'angle d'incidence de l'onde plane sur le coin.

Le résultat du calcul est donné figure 1.14 page 77. L'angle $2a$ du coin de chrome est choisi de telle sorte qu'à 100 nanomètres de l'arête, suivant $y'y$, la hauteur du coin soit 50 nanomètres, voir la figure 1.4 page 60, d'où $a \simeq 13^o$. Comme on peut le voir, il n'y a plus cette fois de discontinuité au passage entre le vide et le conducteur, sinon un faible épaulement que la sensibilité de nos mesures ne nous permettrait

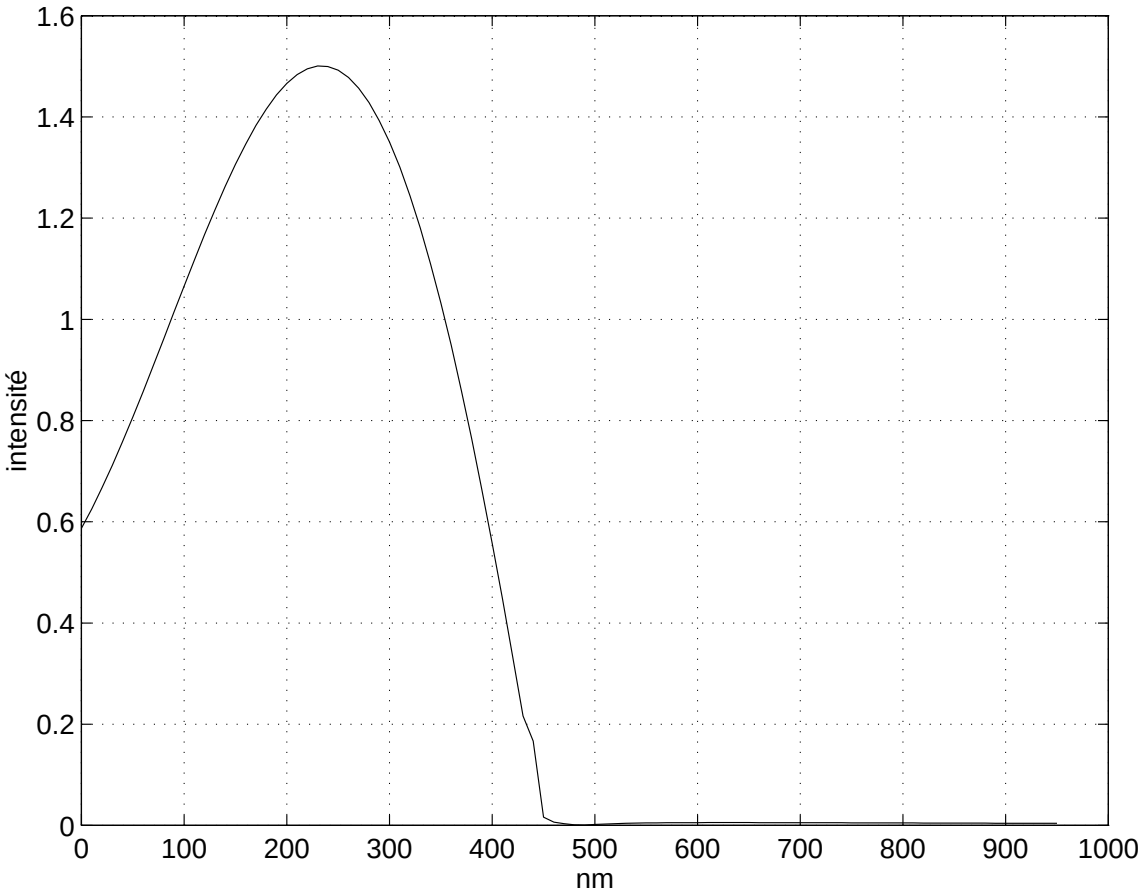


FIG. 1.14 – *Modélisation du signal de champ proche optique sur un cône métallique en polarisation "s".*

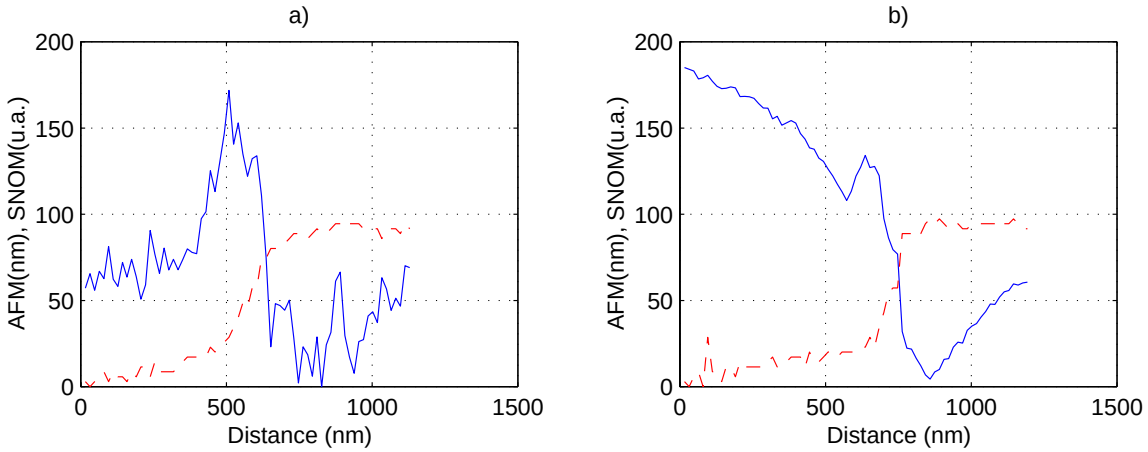


FIG. 1.15 – *Mesures du champ proche optique (SNOM, en trait plein) et de la topographie (AFM, en pointillé) obtenus sur la marche de chrome lorsqu'un analyseur a été placé devant le détecteur du signal optique. Les profils de a) ont été réalisés lorsque le polariseur et l'analyseur sont perpendiculaires à la marche de chrome, les profils b) lorsqu'ils sont parallèles.*

pas d'observer. Le maximum du signal est bien du côté du vide comme dans le profil expérimental et les deux derniers modèles. Cependant la chute de signal est beaucoup trop rapide sur le coin conducteur, même s'il faut se garder de plus d'interprétations puisque ce modèle, qui suppose un coin infini, n'est plus adapté à l'objet que nous voulons décrire dès l'ordonnée $x = 600\ nm$.

1.4 Utilisation d'un analyseur

Tous les modèles analytiques, développés ici, prévoient que le signal optique passe par zéro près de la marche. Or le signal optique expérimental obtenu lorsque l'onde incidente est polarisée ne montrent pas un tel comportement. Nous avons vu dans la partie précédente que la pointe métallique, qui nous sert de sonde du champ proche optique, n'avait pas le même effet suivant la polarisation de l'onde incidente. On peut donc penser que cette pointe, comme l'échantillon d'ailleurs, peut induire une certaine diffusion de la lumière transmise, ce qui expliquerait que nous n'avons pas observé

les variations du signal de champ proche optique prévues.

Afin d'étudier l'influence de cette lumière diffusée sur le champ proche optique détecté, nous avons repris l'étude de la marche de chrome en plaçant un analyseur entre le microscope et le détecteur du signal optique. La source utilisée est cette fois le laser titane/saphir à $\lambda \sim 805\ nm$. La figure 1.15 page 78 présente le résultat des mesures réalisées lorsque le polariseur et l'analyseur sont parallèles. Les profils a ont été exécutés lorsque la polarisation est perpendiculaire à la discontinuité, les profils b lorsque la polarisation est parallèle à la marche. On retrouve dans le profil optique de a le comportement que nous avons décrit et mesuré plus haut, lorsque la polarisation est dite "p" . Le comportement du signal de champ proche optique lorsque la polarisation est parallèle à la discontinuité (profils b, polarisation "s") est beaucoup plus intéressant, puisque pour la première fois on observe une annulation du signal près de la marche, à l'abscisse $x = 800\ nm$. Ce comportement ne ressemble pas à ceux que nous avons étudiés précédement. On note pourtant certaines similitudes, comme la petite augmentation de signal devant la marche et un épaulement prononcé à l'abscisse $x = 650\ nm$. Le signal observé à gauche de la marche ressemble à ce qui avait été calculé à l'aide des modèles analytiques (demi-plan et lame épaisse), cf. page 62. Nous souhaitons prochainement développer ce premiermodèle aux ordres supérieurs pour retrouver analytiquement le comportement du signal de champ proche optique observé.

1.5 Origine du signal

Si les modèles développés n'ont pas permis de reproduire correctement le signal mesuré dans le cas de la polarisation dite "s", ils permettent de comprendre la forme générale du signal au voisinage de la marche. Le résultat obtenu pour la polarisation dite "p" est en bon accord avec l'expérience, et ceci bien qu'aucune topographie n'ait été introduite dans le modèle. Ce résultat, et les efforts entrepris pour reproduire les variations du signal en polarisation "s" en introduisant une topographie, nous permettent de supposer que le signal que nous observons sur cette marche de chrome n'est pas toujours lié à la topographie de l'échantillon et qu'il a une origine purement

optique. C'est à dire que les variations de champ liées aux propriétés électromagnétiques de l'objet sont assez importantes pour masquer celles liées à la topographie. De plus, l'hypothèse que nous avons faite sur l'origine et la nature du signal qui correspondrait à une énergie diffusée par l'apex de la pointe, est corroborrée par l'accord entre les calculs et l'expérience. Comme nous l'avons vu précédemment, cette nature énergétique du signal est confirmée par les expériences d'approches de pointe réalisées sur l'échantillon de chrome.

Nous avons également montré que lorsque l'on veut effectuer des études de la polarisation de la lumière en champ proche optique, il est nécessaire d'introduire un polariseur devant le détecteur optique. Cet analyseur permet d'éliminer du signal les composantes du champ qui parasitent la détection du champ proche optique.

Chapitre 2

Magnéto-optique sur Tb/Fe

Les expériences précédentes sur la marche de chrome ont permis de montrer que le microscope de champ proche était sensible aux contrastes de transmission du signal optique, et ceci avec une résolution inférieure à dix nanomètres. C'est cette sensibilité que nous avons tenté d'appliquer à l'étude de matériaux magnéto-optiques.

2.1 Présentation de l'expérience

2.1.1 L'échantillon

Intérêts de ces études

Un des intérêts majeurs de l'étude en champ proche d'échantillons magnéto-optiques est de permettre d'envisager l'écriture et la lecture magnétique à haute résolution par chauffage local au-dessus de la température de Curie. S'il est possible d'écrire et de lire de manière fiable des zones de dimensions nanométriques sur de tels objets, ce que la théorie prévoit mais qui n'a pas encore été vérifié expérimentalement, c'est un moyen d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la capacité des disques durs de nos ordinateurs [68].

Description de l'échantillon

L'échantillon, dont nous présentons ici l'étude, est fait de dix bi-couches de Terbium et de Fer de quelques épaisseurs atomiques déposées avec une couche tampon de dix nanomètres de nitrure de silicium (Si_3N_4) sur du verre Il nous a été fourni par l'équipe de J. Ferré, du Laboratoire de Physique des Solides de l'université Paris-XI à Orsay. La structure magnétique de cet échantillon est perpendiculaire, c'est-à-dire que les spins sont orientés perpendiculairement aux couches. Cet échantillon a été placé sous champ magnétique pour orienter les spins parallèlement à l'intérieur de domaines magnétiques macroscopiques. Dans la paroi entre deux domaines, l'orientation des spins bascule et l'aimantation des domaines change de sens. Le passage d'un domaine à l'autre, la signature magnéto-optique, peut être en principe observée en détectant les variations de l'absorption optique d'une lumière polarisée circulairement dans le même sens ou en sens inverse du courant magnétique. Pour augmenter la sensibilité de la détection, il est possible de moduler la polarisation de la lumière incidente afin de réaliser une détection à la fréquence de modulation (c'est le principe du dichroïsme circulaire, cf. section 1.2 page 22 et suivantes). Cet échantillon de faible épaisseur a été choisi plutôt que des échantillons plus épais, possédant un plus fort contraste magnéto-optique mais une transmission faible, parce qu'il fallait adopter un compromis entre le signal magnéto-optique détecté et le flux transmis.

2.1.2 Le montage utilisé

Pour réaliser ces expériences de dichroïsme circulaire magnétique en champ proche, nous avons placé un modulateur photo-élastique, dont les axes sont à quarante-cinq degrés de la direction de polarisation, entre le polariseur et l'objectif d'illumination, cf. figure 1.6 page 27. Ce modulateur photo-élastique [39] module la polarisation de la lumière à une fréquence ($f_m = 250$ kHz) plus élevée que celle de la pointe ($f_{pointe} \simeq 5$ kHz). Le signal détecté (au moyen d'un photomultiplicateur dans ces expériences) est donc doublement modulé. Une première détection synchrone large bande, à la fréquence de modulation f_m permet de recueillir un signal de dichroïsme en champ lointain, proportionnel à la différence de transmission entre les deux pola-

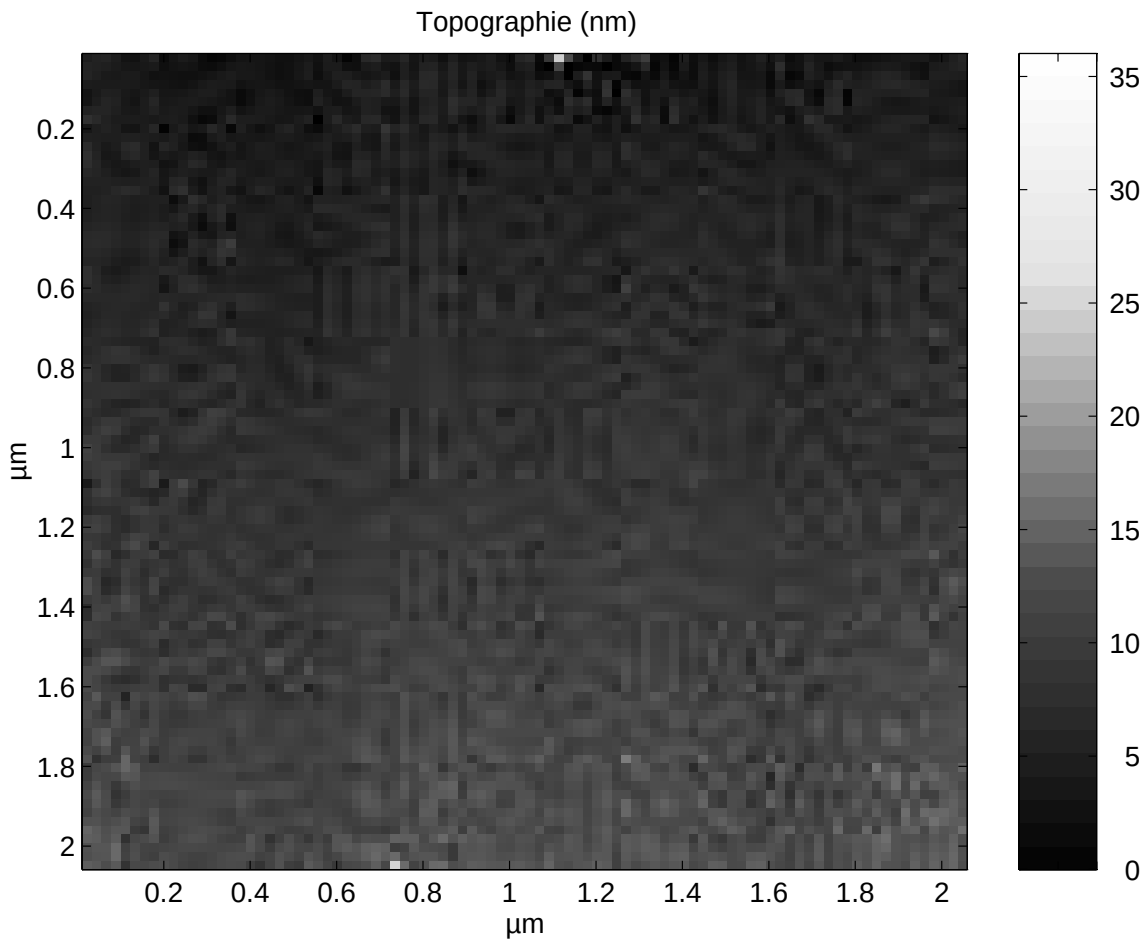


FIG. 2.1 – *Image topographique d'une zone de l'échantillon magnéto-optique(l'échelle est en nanométres).*

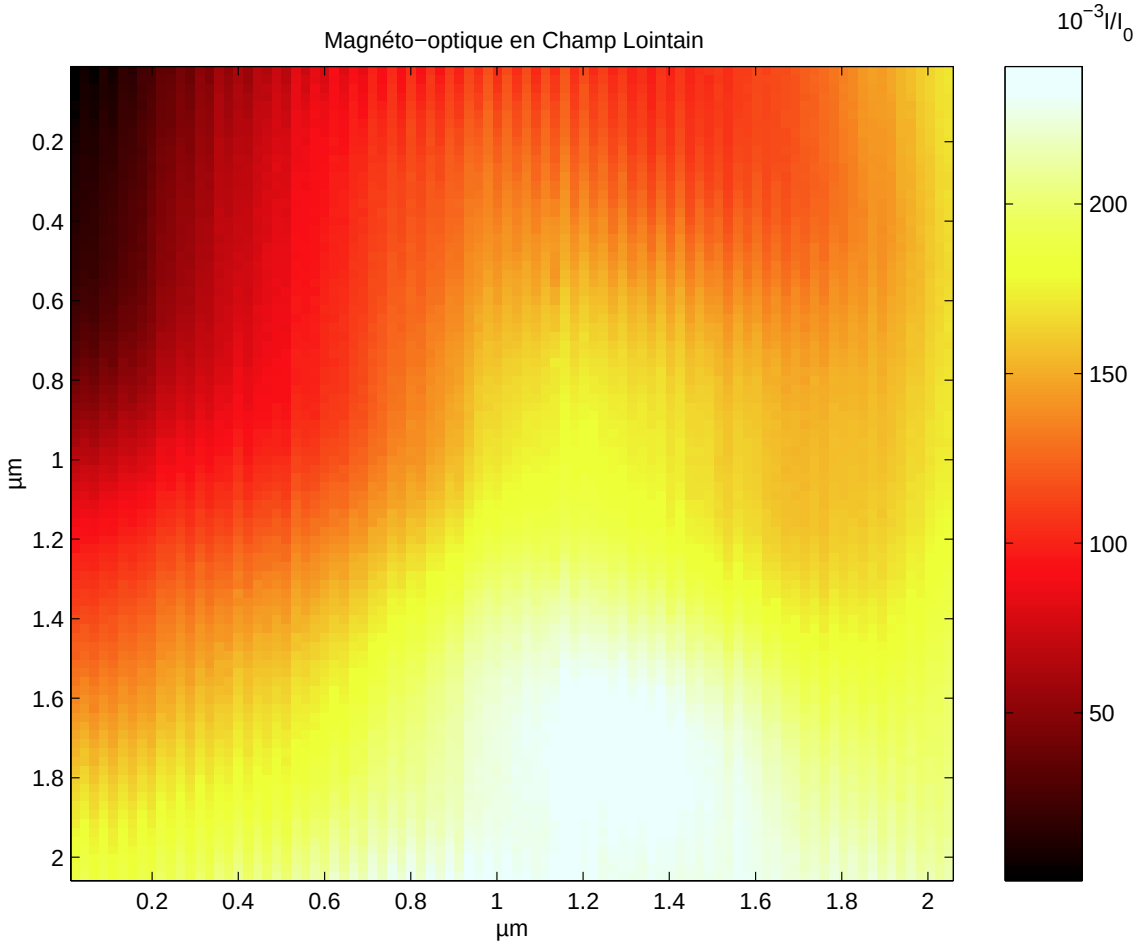


FIG. 2.2 – *Image magnéto-optique champ lointain de la même zone(les valeurs de l'intensité indiquées sur l'échelle de gris sont rapportées à l'intensité du flux incident).*

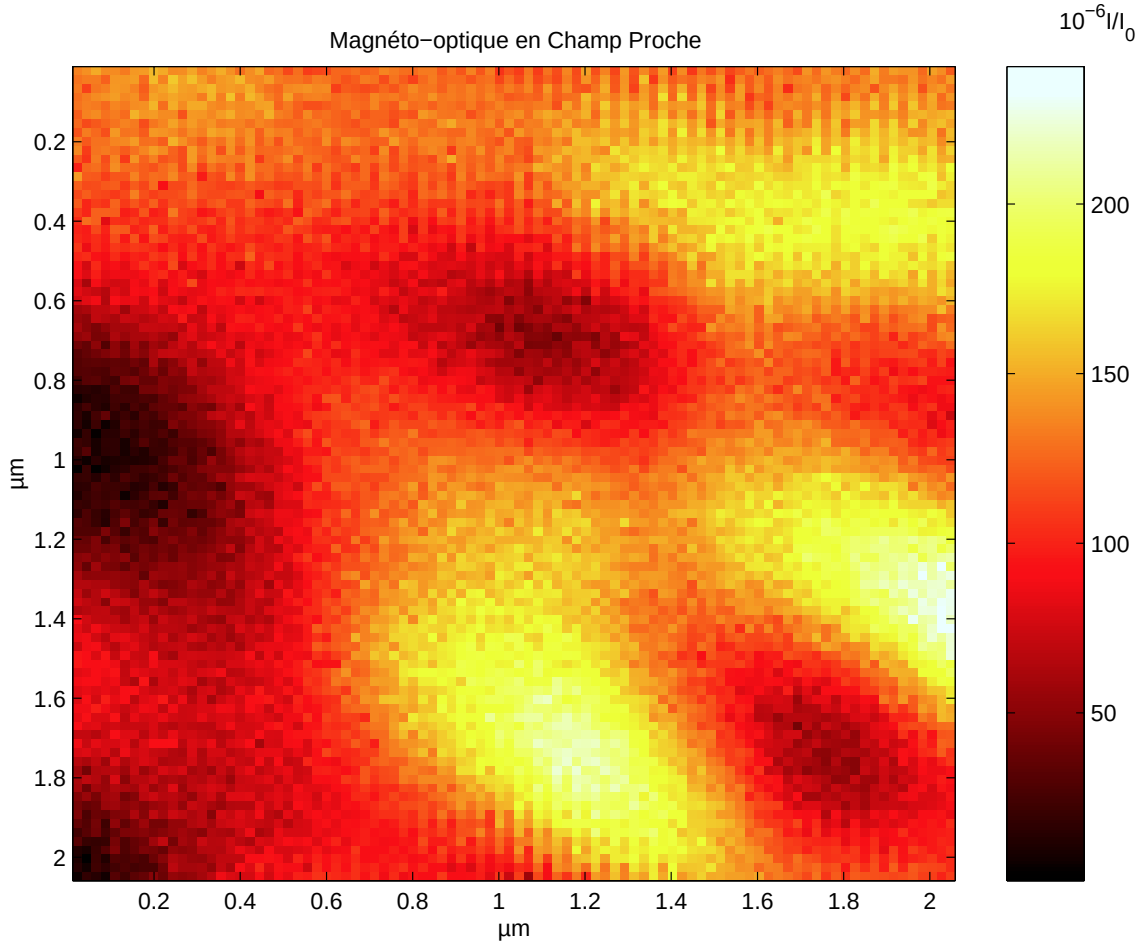


FIG. 2.3 – *Image magnéto-optique champ proche de la même zone,(les valeurs de l'intensité indiquées sur l'échelle de gris sont rapportées à l'intensité du flux incident, comme dans la figure précédente).*

risations circulaires orthogonales. La résolution est donnée par le grandissement de l'objectif utilisé pour la collection et par la taille de la tache de focalisation du faisceau laser (un laser Hélium/Néon à la longueur d'onde $\lambda = 633nm$) sur la surface de l'échantillon. Dans ces expériences, la résolution optique en champ lointain est d'un micromètre. La pointe vibre au-dessus de l'échantillon magnéto-optique ainsi éclairé, la lumière transmise par l'échantillon est périodiquement diffusée par la pointe. La partie de la lumière dont la polarisation est modulée qui est à la fréquence de vibration de la pointe est le signal de champ proche magnéto-optique. Un deuxième détecteur synchrone, à la fréquence de vibration de la pointe f_{pointe} et branché en série sur le premier, fournit le champ proche magnéto-optique.

2.2 Résultats et commentaires

2.2.1 Images

Un exemple significatif des mesures effectuées sur cet échantillon est présenté sur les figures 2.1, 2.2 et 2.3. La figure 2.1 page 83 représente la topographie mesurée de l'échantillon. Cette image montre que la rugosité caractéristique est inférieure à la résolution verticale de notre microscope à force atomique, inférieure à trois nanomètres. La décroissance régulière du signal topographique est due à une légère inclinaison de la surface de l'échantillon par rapport aux platines de déplacement dans le plan horizontal. La figure 2.2 page 84 est l'image $2,2\ \mu m \times 2,2\ \mu m$ du signal magnéto-optique champ lointain de la même zone autour d'une frontière séparant deux domaines d'aimantations opposées, représentés par les zones sombre en haut et à gauche de l'image et claire en bas et à droite. Cette image permet de distinguer les deux domaines avec une résolution d'un micromètre. La figure 2.3 page 85 est l'image de la même zone en champ proche magnéto-optique.

2.2.2 Discussion

L'image du champ proche magnéto-optique (figure 2.3 page 85) présente une structure assez différente de celle présentée par l'image en champ lointain (figure 2.2

page 84). Elle présente des irrégularités peu contrastées qui sont liées aux effets magnéto-optiques car elles ne sont reliées à aucune topographie mesurable (voir figure 2.1 page 83). Ces structures magnéto-optiques révélées par le champ proche ont une forme alongée dont la largeur est à peu près cinq cents nanomètres et qui sont parallèles à la frontière entre les deux domaines. Malgré une résolution à peine meilleure que celle que l'on peut obtenir en champ lointain (à peine un cinquième de celle-ci), les formes observées semblent montrer que la frontière entre les deux domaines n'est pas aussi régulière que le champ lointain le laisse deviner. La résolution, qui est moins bonne que celle sur la marche de chrome, est proche de celles obtenues dans leurs expériences de champ proche magnéto-optique avec une sonde à ouverture par Yong Chen et son équipe du L2M [69], par T. J. Silva [70] aux Etats-Unis d'Amérique ainsi que par Lionel Aigouy au Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI avec une sonde métallique [71].

Chapitre 3

Échantillon Au/MgF_2

Afin de confirmer la résolution obtenue sur la marche de chrome par une étude sur des objets dont la taille est proche de la résolution observée, nous avons étudié des échantillons transparents constitués de petits agrégats d'or inclus dans une matrice solide.

3.1 Présentation de l'expérience

3.1.1 Les agrégats

Intérêts physiques

L'étude des particules de taille mésoscopique permet de vérifier expérimentalement les prévisions faites sur ce type d'objets dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre celles du monde macroscopique gouverné par les lois dite classiques et celles du monde microscopique régi par les lois de la mécanique quantique. Certaines propriétés de ces particules, comme par exemple les propriétés optiques [72], sont connues depuis fort longtemps. C'est en jouant sur la concentration de ces particules dans le verre que les maîtres verriers du bas Moyen-Âge ont obtenu les étonnantes couleurs des vitraux des églises gothiques. D'autres propriétés ont été découvertes plus récemment, comme leur rôle de catalyseurs pour les réactions chimiques ou leur extrême dureté pour des nouveaux matériaux [73]. L'oscillation du cortège électro-

nique des nano-particules métalliques lorsqu'elles sont excitées par une onde électromagnétique accordée, dite résonance plasmon, a des applications variées, qui vont de l'exaltation de surface pour la spectroscopie Raman [74] aux guides d'ondes [75]. Mais si le spectre de résonance est assez bien décrit théoriquement pour des tailles d'agrégats allant de quelques atomes à plusieurs milliers, notamment par les travaux de W. Ekardt [76] et de Uwe Kreibig et Peter Zacharias [77], toutes les prédictions de ces modèles n'ont pas encore été vérifiées, comme par exemple les effets de tailles décrits par D. M. Wood et N. W. Ashcroft [78]. C'est pourquoi de nombreuses études sont aujourd'hui réalisées pour mesurer précisément le spectre d'absorption de particules métalliques, notamment les mesures en champ lointain sur des agrégats d'or réalisées par B. Palpant et ses collaborateurs à Lyon [79], par B. Lamprecht, A. Leitner et F. R. Aussenegg sur des dépôts d'argent [80] et tout récemment les expériences en champ proche optique sur un agrégat d'or réalisées par une équipe de l'université de Munich [81].

Description de l'échantillon

Les échantillons que nous avons étudiés sont obtenus par vaporisation laser de cibles d'or puis dépôt simultané des particules métalliques et de la matrice de fluorure de magnésium(MgF_2) sur un substrat de fluorure de lithium(LiF) [82]. Ces échantillons sont fabriqués par les équipes du LASIM et du DPM de l'université Lyon-I [83]. L'épaisseur du co-dépôt d'or et de fluorure de magnésium est de trois cents nanomètres. La concentration d'or en volume est à peu près de trois pour cent et le diamètre moyen des agrégats d'or est voisin de 3,2 nanomètres. On en déduit que la distance moyenne entre deux particules d'or dans un plan parallèle au substrat est à peu près égale à la dimension des particules d'or, autour de trois nanomètres. Même dans le plan de la couche cette distance est inférieure à la résolution limite observée dans les expériences précédentes, cf. section 1.1 page 53. Les études de microscopie optique en champ proche sur ces échantillons nous permettent de tester plus précisément cette résolution.

3.1.2 Le montage

Les expériences en champ proche optique ont été réalisées avec le montage de base décrit dans la section 1.2 page 22 et utilisé pour la mesure du champ proche optique autour de la marche de chrome, cf. section 1.1 page 53. La figure 3.1 page 92 décrit l'absorbance d'un échantillon d'agrégats d'or noyés dans MgF_2 en fonction de la longueur d'onde. La résonance plasmon autour de 530 nanomètres est clairement visible. Afin d'observer les variations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde, différentes sources lumineuses ont été utilisées, celle à $\lambda = 633\ nm$ issue d'un laser hélium/néon ainsi que celles à $\lambda = 514\ nm$ issue d'un laser à argon et à $\lambda = 647\ nm$ issue d'un laser à krypton. Du fait de la nature du dépôt, l'échantillon est très stable et la focalisation des différents flux laser ne risque pas de détériorer la couche malgré la taille des objets.

3.2 Résultats et commentaires

3.2.1 Les mesures

Images SNOM et AFM

Les images 3.2 page 93 et 3.3 page 94 présentent les mesures de topographie et de champ proche optique effectuées sur l'un de ces échantillons à la longueur d'onde $\lambda = 633\ nm$. Ces images de $480 \times 480\ nm^2$ révèlent des formes allongées dont la taille est très supérieure à la taille des particules métalliques. Les profils d'une colonne tirée de ces images sont présentés sur la figure 3.4 page 95. Le signal de topographie (le signal AFM) mesure la rugosité de l'échantillon, autour de cinq nanomètres, qui est à peine supérieure à la sensibilité du microscope à force atomique. Le champ proche optique sur cette colonne (le signal SNOM) présente quant à lui deux profondes diminutions du signal détecté autour des abscisses $x = 100\ nm$ et $x = 320\ nm$. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, la taille des objets révélés par ces diminutions du signal optique est beaucoup plus grande que les particules d'or noyées dans la matrice de MgF_2.

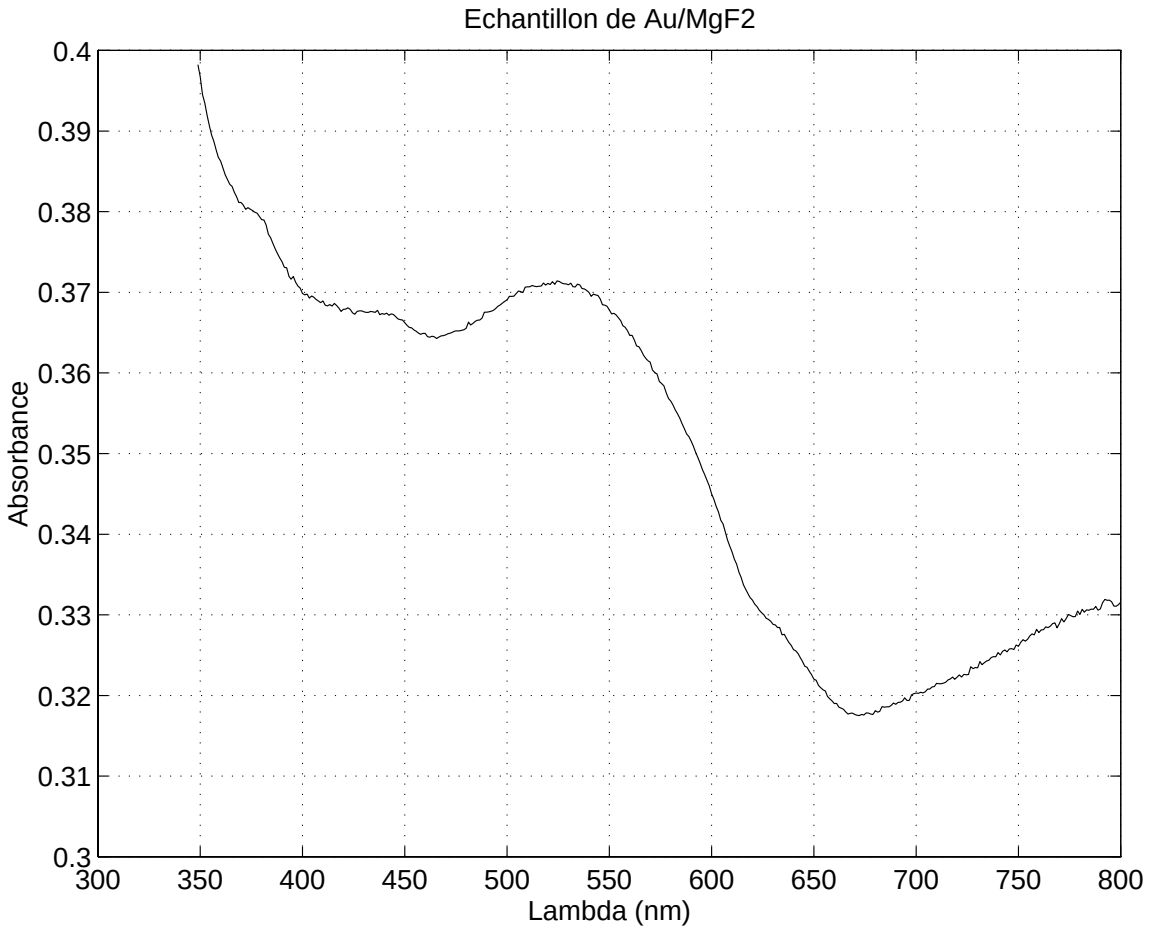


FIG. 3.1 – *Absorbance de l'échantillon d'agrégats d'or noyés dans MgF_2 montrant la résonance plasmon de l'or autour de 530nm. L'augmentation du signal vers les courtes longueurs d'onde est due à l'absorption du substrat.*

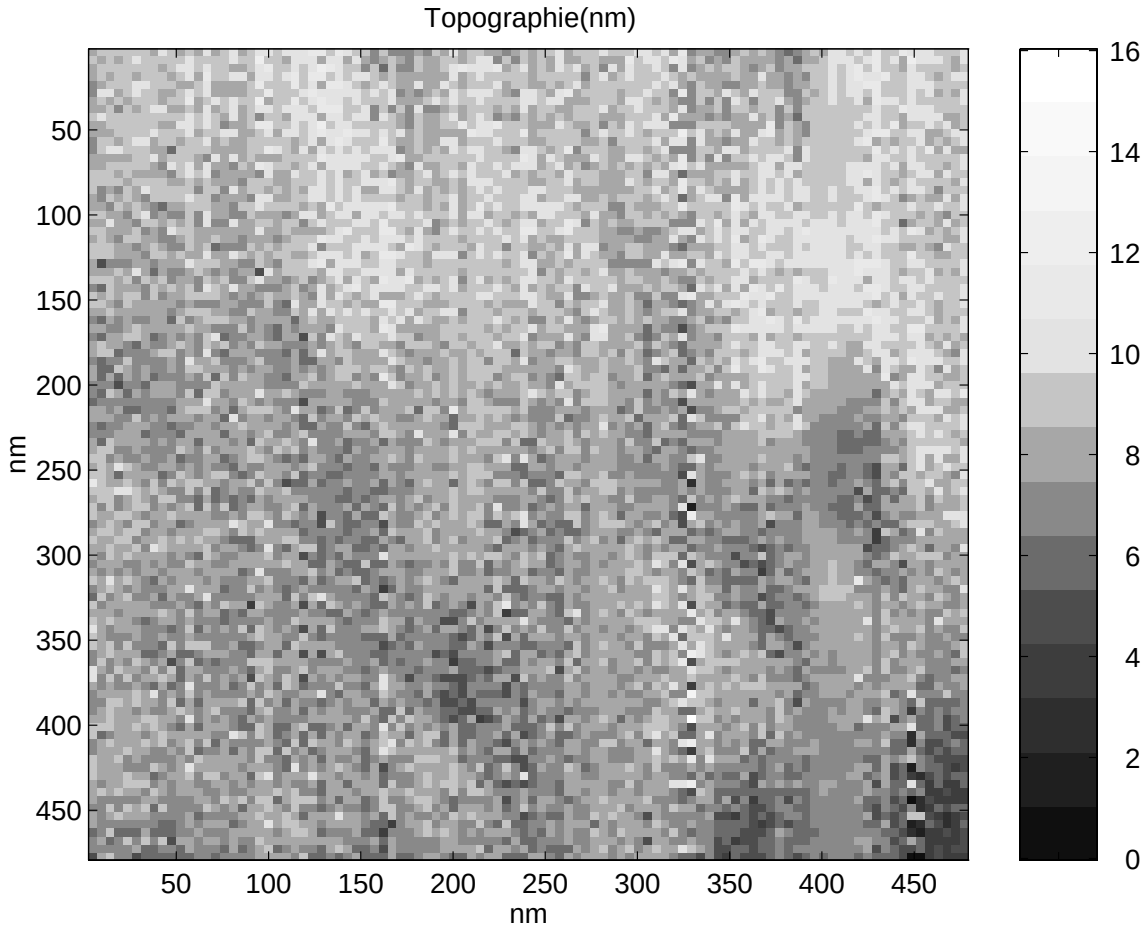


FIG. 3.2 – *Topographie mesurée par microscopie à force atomique de l'échantillon d'agrégats d'or noyés dans* MgF_2.

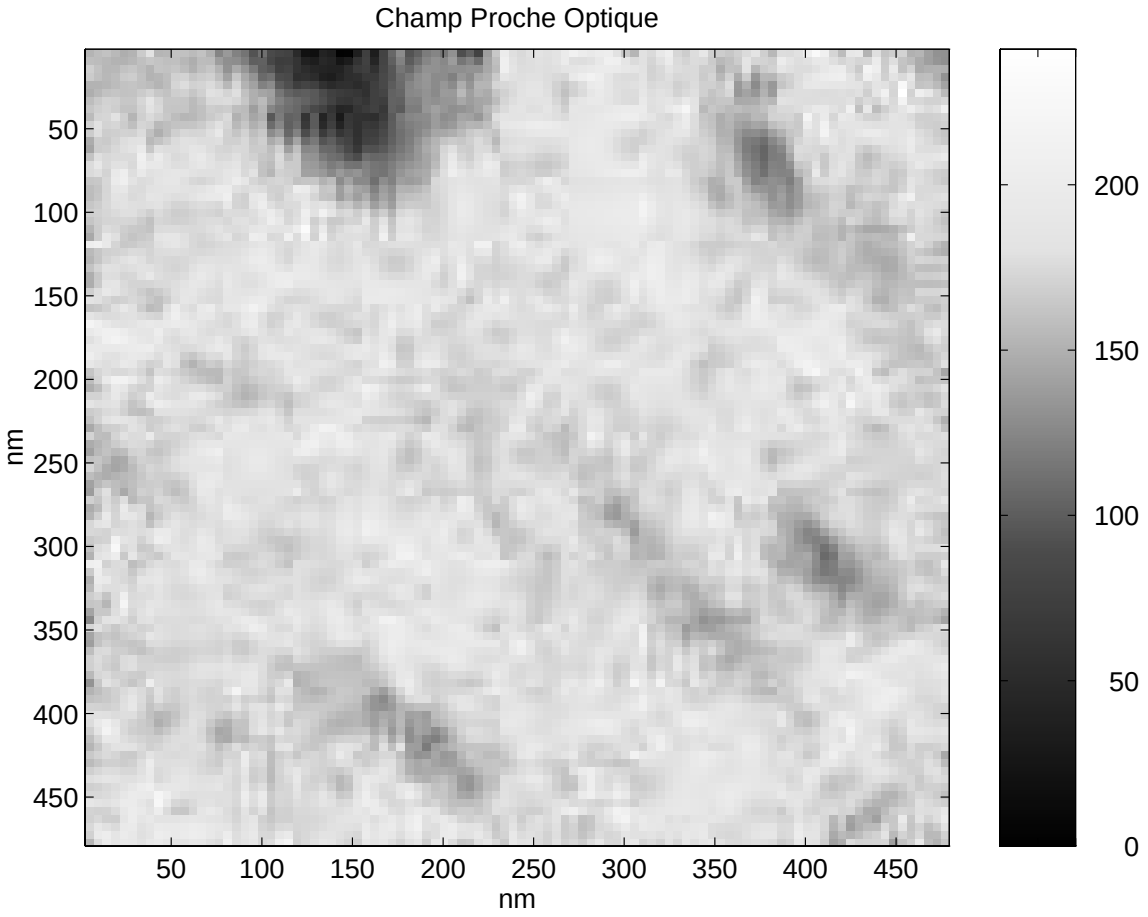


FIG. 3.3 – *Image de microscopie optique de champ proche de l'échantillon d'agrégats d'or noyés dans MgF_2. L'échelle est en unité arbitraire.*

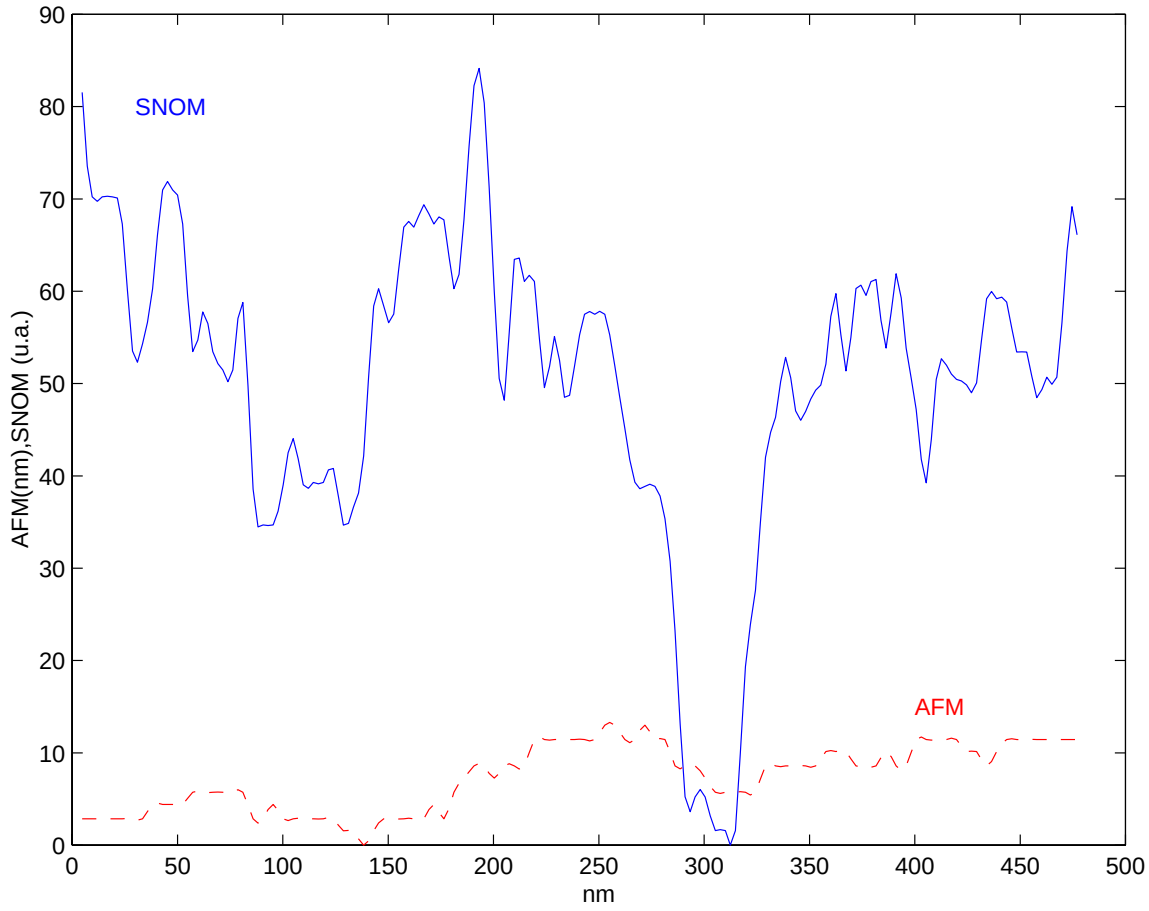


FIG. 3.4 – *Profils topographique(AFM, en traits pointillés) et optique de champ proche(SNOM, en trait plein) tirés des images 3.2 et 3.3.*

Commentaires

La diminution du signal de champ proche optique signe probablement la présence d'amas de particules d'or qui agissent comme une particule absorbante pour le champ proche optique transmis. Une expérience au cours de laquelle la pointe est approchée verticalement de la surface de l'échantillon montre que le signal de champ proche optique au-dessus de la surface présente une forme sinusoïdale dont la période est la demi-longueur d'onde. Ce signal de référence fait qu'il existe un signal de champ proche optique sur la surface même en absence de particule. La perturbation apportée par la présence d'une particule ou d'un amas de particules peut donc induire une diminution du signal mesuré par ailleurs.

Cette absorption optique n'est pas corrélée avec la topographie comme nous pouvions le prévoir du fait de la structure particulière de ces échantillons, où les particules d'or sont noyées dans une matrice de faible rugosité (cette rugosité est de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats d'or, autour de 3 nm). La résolution de ces mesures du champ proche optique est donc purement optique. Nous pouvons la calculer en mesurant la distance sur laquelle le signal de champ proche optique décroît. A l'abscisse $x = 320\ nm$ cette décroissance a lieu en cinq nanomètres. Si nous gardons le même critère que celui utilisé dans la section 1.3 page 57 et suivantes, la résolution de ces mesures est inférieure à cinq nanomètres, ce qui est une très bonne résolution mais reste cependant supérieur à la distance moyenne séparant deux particules. Ces expériences permettent d'envisager des études spectroscopiques en champ proche optique et, peut-être, d'obtenir la courbe de résonance plasmon d'une particule d'or, qui n'a été obtenue jusqu'ici que pour une distribution de particules, comme dans les mesures présentées dans la figure 3.1 page 92 et les études des équipes du LASIM et du DPM [79], ou pour des particules de tailles plus importantes [81, 25] (plusieurs dizaines de nanomètres).

3.2.2 Problèmes pratiques et limites physiques

Plusieurs problèmes limitent la faisabilité de cette expérience de mesure de la résonance plasmon d'une particule métallique avec notre méthode. Comme on peut

le voir dans les profils de la figure 3.4 page 95, le rapport signal sur bruit est très faible, le signal est au plus quatre fois supérieur au bruit dans cette série de mesures. De plus la dérive des céramiques piezo-électriques utilisées pour le déplacement horizontal et le balayage de l'échantillon provoque des glissements d'une colonne de l'image à l'autre sur plusieurs nanomètres qui rendent difficiles les comparaisons entre deux colonnes adjacentes, et donc la vérification de la reproductibilité de l'expérience. Ces problèmes ne sont fort heureusement pas insolubles. Plusieurs méthodes ont été envisagées pour améliorer le rapport signal sur bruit, soit en augmentant la constante de temps de la détection (amélioration en amont de la chaîne d'acquisition), avec le risque que sur plusieurs heures, le temps mis pour réaliser une image, les dérives thermiques ne soient plus négligeables, soit en augmentant la cadence des acquisitions afin de faire des moyennes du signal optique sur des fichiers de plusieurs centaines de mesures (amélioration en aval de la chaîne). La dérive des céramiques piezo-électriques peut être corrigée en mesurant en temps réel la position de l'échantillon avec une précision meilleure que le nanomètre.

D'autre part ces échantillons ne sont peut-être pas adaptés à l'étude que nous voulons réaliser. La taille des particules et la distance qui les séparent sont à la limite de résolution de notre appareil. Des échantillons dans lesquels les agrégats seraient plus dilués faciliteraient grandement ce travail.

Quatrième partie

Localisation du champ électromagnétique

Comme nous l'avons vu au chapître précédent, cf. page 89, les particules métalliques de petites tailles présentent des propriétés optiques très particulières qui ont de nombreuses applications. Nous avons notamment rapidement évoqué l'exaltation de surface qui apparaît lorsque des structures métalliques rugueuses sont illuminées. Cette exaltation, dont l'origine fait l'objet de la présente étude, permet d'intéressantes expériences, comme par exemple de la spectroscopie Raman, alors appelée spectroscopie Raman par effet d'exaltation de surface, ou SERS, de l'anglais «Surface-Enhanced Raman Spectroscopy». L'exaltation du champ électrique à la surface de ces structures augmente de cinq ordres de grandeur au moins l'intensité du signal que l'on s'attendrait à détecter en absence d'exaltation (cf. à ce sujet l'article très complet de Martin Moskowits [74]). Cette technique pour réaliser de la spectroscopie Raman à moindre frais est aujourd'hui bien connue et a depuis longtemps quitté le cercle des seuls spécialistes. L'exaltation a aussi de forts potentiels dans l'étude plus générale des effets non-linéaires. Dès 1976, Lambe et McCarthy ont observé l'émission d'un spectre large de lumière lorsqu'à de telles surfaces est appliqué le courant d'une jonction tunnel [84]. Nous avons observé relativement aisément une émission similaire dans le domaine visible avec une excitation photonique et non plus électrique (voir l'article cité en annexe page 137 sur la génération de lumière blanche). L'application de cet effet d'exaltation à l'optique non linéaire est prometteuse. Boyd et ses collaborateurs ont notamment montré qu'il était facile d'obtenir de la génération de second harmonique sur des surfaces rugueuses composées de métaux ou de semiconducteurs [85]. Ils ont aussi étudié l'influence du matériau déposé; ils ont déduit de leurs mesures que l'or était un très bon candidat dans le proche infra-rouge pour obtenir des effets non-linéaires sur ces surfaces.

Chapitre 1

Les échantillons

Nous avons tenté d'analyser cette exaltation en champ proche sur des surfaces rugueuses d'or sur lesquelles a déjà été montrée l'existence, en champ lointain, de tels effets.

1.1 Description de l'échantillon

Ces surfaces ont été préparées par l'équipe du professeur P. Gadenne au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles de l'université de Versailles Saint-Quentin. Elles consistent en un mince film d'or déposé sous ultra-vide (à 10^{-9} Torr) et à la température ambiante sur du verre. La quantité de métal déposé est contrôlée à l'aide d'une micro-balance. Réalisée pendant le dépôt, la mesure de la résistance d'un bord à l'autre du film permet de contrôler la densité D du film [86]. Cette mesure est importante car, lorsque la densité est au-dessous de la densité critique D_c, densité au-delà de laquelle il existe un chemin électrique continu d'un bord à l'autre du film et en-deçà de laquelle le film peut être considéré comme isolant, elle donne un ordre de grandeur du facteur d'occupation du film. Ce facteur est analogue à la fraction p définie dans le cadre de la théorie de la percolation comme l'ont montré R. F. Voss et ses collaborateurs [87]. Dans ce cadre, le seuil de percolation p_c est le seuil de transition métal-isolant du film, et a lieu à la densité critique $D = D_c$. Lorsque le facteur d'occupation p est voisin de p_c, la structure du film est inhomogène, tout du

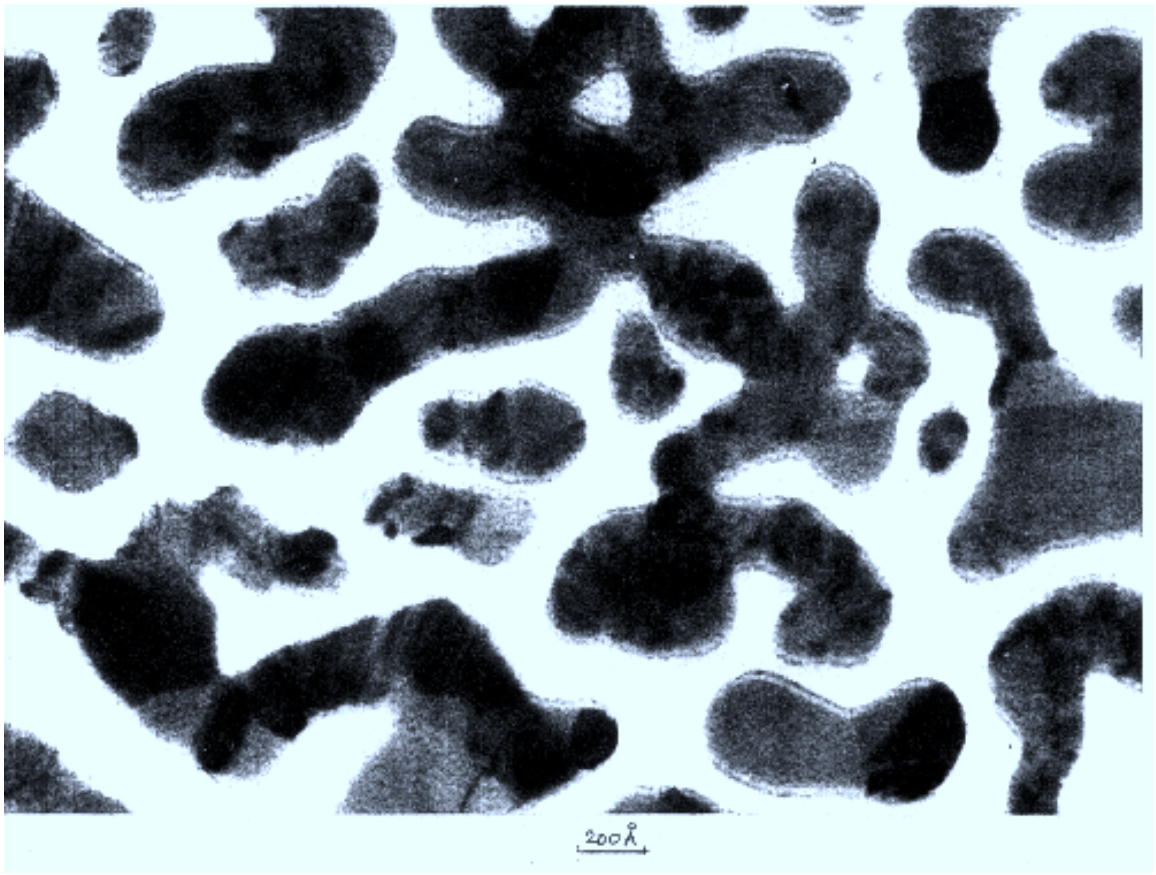


FIG. 1.1 – *Image* 320 *nm* × 220 *nm obtenue par microscopie électronique en transmission d'un film d'or sous le seuil de percolation. Cette photo a été réalisée par C. Desmarest, P. Gadenne et X. Quélin.*

moins pour des échelles comprises entre la taille des grains métalliques et la largeur du film. Le chemin continu d'agrégats qui relie un bord à l'autre du film, au seuil de percolation, est fractal [88], c'est-à-dire que sa forme est équivalente à toutes ces échelles. La structure du film est telle qu'une image d'une zone et son grandissement sont similaires [89]. Le film est dit auto-affine car cette similarité n'est pas équivalente dans les trois directions de l'espace. Le film n'aura pas le même comportement dans sa direction perpendiculaire que dans ses deux autres directions qui sont, elles, équivalentes.

La figure 1.1 page 104 est une image obtenue en microscopie électronique en transmission d'une telle structure lorsque son facteur d'occupation est très peu inférieur au seuil de percolation. La structure observée peu différer légèrement de celle que nous avons étudiée puisque le dépôt dont l'image est présentée ici a été effectué sur une grille carbonée. Les grains d'or sont en noir et le substrat en blanc. La taille des grains fait en moyenne une trentaine de nanomètres de large, leur hauteur aussi. La taille de l'image ne permet pas d'observer le caractère auto-affine et quasi-percolant de la structure. On peut pourtant y voir ces formes irrégulières et allongées qui sont typiques des dépôts au voisinage du seuil de percolation, et se rendre compte des densités presque identiques d'isolant et de métal. Par la suite nous utiliserons souvent le mot composé « semi-continu » pour parler de ces dépôts.

1.2 Intérêts des films « semi-continus »

On sait depuis la fin des années soixante que le comportement optique de ces matériaux semi-continus est très particulier. D. W. Cohen et ses collaborateurs ont observé que la transmission de dépôts épais semi-continus métalliques changeait brutalement de valeur autour du seuil de percolation [90] (leurs études ont été réalisées sur des dépôts à 3 dimensions d'or et d'argent dans de la silice). Avec leurs mesures de la constante diélectrique de structures épaisses d'argent dans de la potasse, Grannan, Garland et Tanner ont montré que celle-ci augmentait exponentiellement près du seuil de percolation [91] comme l'avait prévu David J. Bergman et Yoseph Imry avec un modèle analytique [92]. Sur des films minces conçus comme ceux que nous avons étudiés, J. P. Marton a montré expérimentalement et avec un modèle basé sur le formalisme de Maxwell-Garnett que l'indice de ces films dépendait fortement de la densité de métal [93]. Dans les années quatre-vingt, Y. Yagil et G. Deutscher ont introduit une théorie plus élaborée pour élargir le domaine spectral de validité de ce modèle [94]. Par une procédure de renormalisation de l'espace réel et des lois d'échelles basées sur les dimensions fractales des dépôts, ils ont retrouvé l'importante absorption près du seuil de percolation qu'ils observent sur des échantillons fabriqués par P. Gadenne [95]. Pourtant, si le comportement macroscopique de ces structures

est aujourd'hui assez bien compris, les effets du champ à des échelles inférieures à la longueur d'onde sont encore sources de travaux (cf. l'article de David J. Bergman et David Stroud sur les propriétés physiques de milieux inhomogènes [96]).

1.2.1 Interaction avec une onde plane incidente

Afin d'étudier l'interaction du film semi-continu avec une onde plane, on considère un système de coordonnées cartésiennes de telle sorte que le film semi-continu soit situé dans le plan (x, y) et que l'onde incidente, de pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$, se propage dans la direction de l'axe Oz. Dans le modèle de Drude, la fonction diélectrique des grains métalliques qui constituent le film est donnée par : $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_b - (\omega_p/\omega)^2/(1 + j(\omega_\tau/\omega))$, où ϵ_b est la contribution à ϵ_m des transitions interbandes, ω_p est la pulsation plasma et $\omega_\tau = 1/\tau$ est le taux de relaxation ($\omega_\tau \ll \omega_p$). On peut trouver une démonstration de cette formule utilisant l'équation de Boltzman de statistique hors d'équilibre dans un chapitre de F. Abelès sur les propriétés optiques des métaux, ainsi qu'une discussion sur la contribution des transitions interbandes [98]. Dans le domaine de fréquences optique et proche infra-rouge qui nous intéresse, $\omega \gg \omega_\tau$ et les pertes dans les grains sont faibles. La partie réelle $\epsilon_1 = \epsilon_d - \omega_p^2/(\omega^2 + \omega_\tau^2)$ de la fonction diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_1 + j\epsilon_2$ est plus grande, en valeur absolue, que la partie imaginaire $\epsilon_2 = \omega_\tau\omega_p^2/\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)$. Donc la conductivité ($\epsilon_m = j4\pi\sigma/\omega$) est à peu de chose près purement imaginaire [99]. De plus ϵ_1 est négative pour des pulsations ω plus petites que la pulsation plasma normalisée $\omega_p^* = \omega_p/\sqrt{\epsilon_b}$. La conductivité locale $\sigma(\vec{r})$ du film est « métallique » dans les grains, $\sigma(\vec{r}) = \sigma_m = -j\omega\epsilon_m/4\pi$, et « diélectrique » à l'extérieur des grains, $\sigma(\vec{r}) = -j\omega\epsilon_d/4\pi$. Si l'épaisseur de peau du métal $\delta \simeq c/\omega\sqrt{\epsilon_m}$ est plus grande que la taille a_o des grains, le champ électrique peut-être supposé homogène dans les grains et on peut considérer le film semi-continu comme un objet à deux dimensions. Comme $\omega \gg \omega_\tau$ et que la longueur d'onde de l'onde incidente est grande devant les tailles caractéristiques du film, celles des grains ou des domaines entre les grains, l'approximation quasi-statique est adaptée à la description du champ électrique sur ce film et permet de calculer la distribution de champ. Ces hypothèses permettent à Vladimir M. Shalaev et à ses collaborateurs [100] d'écrire le champ local $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) + \vec{E}_e(\vec{r})$, où $\vec{E}_e(\vec{r})$ est le champ extérieur (macroscopique) et

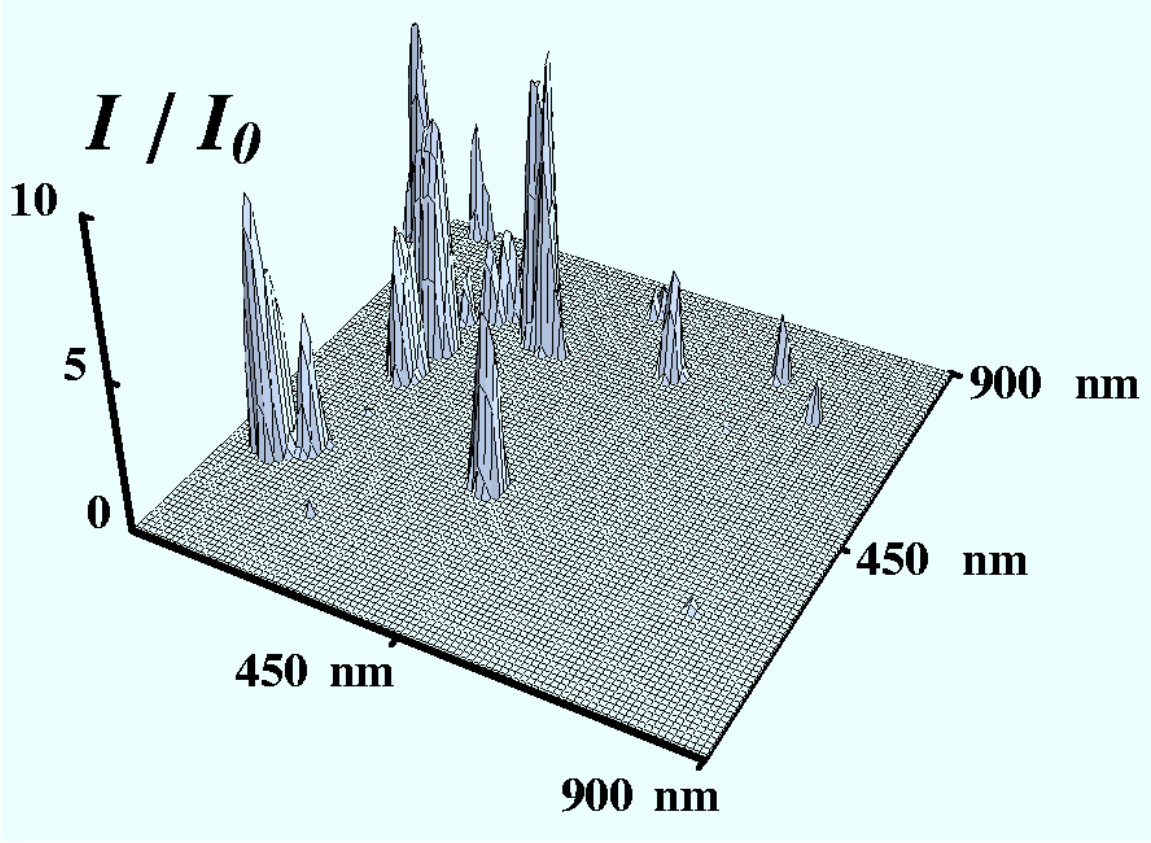


FIG. 1.2 – *Calcul de la répartition de l'intensité du champ éléctromagnétique sur un film d'or semi-continu illuminé par une onde plane à la longueur d'onde* $\lambda = 710\ nm$. *Cette image est celle de l'article « Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films » [97].*

$\Phi(\vec{r})$ est le potentiel associé aux fluctuations de champ à l'intérieur du film. Avec la loi d'Ohm [52] ils déduisent la densité de courant $\vec{J}(\vec{r}) = \sigma(\vec{r})[-\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) + \vec{E}_e(\vec{r})]$, à laquelle ils appliquent la loi de conservation du courant, $\vec{\nabla}\vec{J}(\vec{r}) = 0$, ceci afin d'obtenir le potentiel fluctuant $\Phi(\vec{r})$ et, connaissant le champ macroscopique $\vec{E}_e$, de calculer le champ local $\vec{E}(\vec{r})$. Nous avons vu que la longueur d'onde de l'onde incidente est grande devant les tailles caractéristiques du film donc on peut supposer que le champ appliqué $\vec{E}_a$ est constant dans le plan du film, $\vec{E}_a = \vec{E}^{(0)}$. La valeur de la conductivité effective σ_e est obtenue après calcul de la moyenne du courant sur toute la surface du film lorsque le champ local est connu, $\langle\vec{J}(\vec{r})\rangle = \sigma_e\vec{E}^{(0)}$. Afin de calculer ce champ local $\vec{E}(\vec{r})$, V. M. Shalaev et ses collaborateurs ont introduit un tenseur de conductivité non-local $\bar{S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui relie le champ extérieur $\vec{E}_e(\vec{r}_1)$ en un point M_1, défini par le vecteur $\vec{r}_1$, au courant $\vec{j}(\vec{r}_2)$ ainsi qu'au champ local $\vec{E}(\vec{r})$, en un autre point M_2, $\vec{r_2}$, de telle sorte que :

$$\vec{E}(\vec{r}_2) = \vec{j}(\vec{r_2})/\sigma(\vec{r}_2) = 1/\sigma(\vec{r}_2)\int \bar{S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\vec{E}_e(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \text{ [100]}. \tag{1.1}$$

Si le champ extérieur peut être écrit sous la forme $\vec{E}_e(\vec{r}) = \vec{E}^{(0)} + \vec{E}_f(\vec{r})$, où $\vec{E}^{(0)}$ est le champ constant appliqué et $\vec{E}_f(\vec{r})$ est un champ fluctuant qui peut varier arbitrairement mais dont la valeur moyenne doit être toujours colinéaire au champ appliqué $\vec{E}^{(0)}$, la valeur moyenne du courant $\langle\vec{J}(\vec{r})\rangle$ est aussi colinéaire à $\vec{E}^{(0)}$. V. M. Shalaev et A. K. Sarychev montrent dans ce cas que la densité moyenne de courant induit, dans un film macroscopiquement isotrope, par un champ extérieur non uniforme $\vec{E}_e(\vec{r})$, peut être exprimée en fonction de la partie fluctuante du champ extérieur, $\vec{E}_f(\vec{r})$, et du champ local, $\vec{E}$, induit dans le film par la partie constante du champ appliqué $\vec{E}^{(0)}$ [101] :

$$\langle\vec{J}(\vec{r})\rangle = \vec{E}^{(0)}\Big(\sigma_e + \frac{\langle\sigma(\vec{r})[\vec{E}(\vec{r})\cdot\vec{E}_f(\vec{r})]\rangle}{\vec{E}^{(0)}\cdot\vec{E}^{(0)}}\Big) \tag{1.2}$$

En utilisant des méthodes numériques basées sur celle du groupe de renormalisation de l'espace réel, ils calculent la conductivité effective σ_e et la répartition du champ électromagnétique au-dessus d'un film métallique semi-continu lorsque ce dernier est éclairé par une onde plane(cf. figure 1.2 page 107, qui montre le résultat du calcul d'une telle répartition dans le cas d'un film semi-continu d'or). Ils montrent que le champ électromagnétique n'est pas homogène sur la surface mais qu'en quelques

points distribués aléatoirement il présente de fortes exaltations. Ces sites où le champ est exalté, parfois dénommés « hot spots » ou pics d'intensité, ont des tailles très inférieures à la longueur d'onde ; leur taille typique est celle des grains, soit environ 10 nm. Ces résultats permettent de concevoir l'application de telles structures à la micro-électronique, comme par exemple pour les puits quantiques. Ils permettent aussi d'expliquer la diffusion Raman exaltée (SERS) observée pour des dépôts sur des films rugueux [74].

Cette distribution aléatoire des pics et leur très petite taille rappellent les travaux déjà anciens de Philip W. Anderson [102] sur la localisation des électrons ou des spins dans des matrices aléatoires. Les grains métalliques, qui sont distribués au hasard sur la surface du film, occupent chacun un site i et, comme nous venons de le voir, le champ local $\vec{E}_i(\vec{r})$ du site i est distribué aléatoirement. Lorsque l'équation

$$\nabla \cdot [\sigma(\vec{r})(-\vec{\nabla}\Phi(\vec{r}) + \vec{E}_e(\vec{r}))] = 0 \tag{1.3}$$

est discrétisée sur un réseau carré, elle prend la forme d'équations de Kirchhoff, cf. par exemple page 245 et 246 de l'article de D. J. Bergman et D. Stroud [96]. Dans leur forme matricielle, les équations de Kirchhoff sont caractérisées par leur Hamiltonien H dont les éléments hors diagonale sont $H_{ij} = -\epsilon_{ij}$ et les éléments diagonaux sont $H_{ii} = \sum_j \epsilon_{ij}$, où j est l'indice des plus proches voisins de i et ϵ_{ij} peut prendre les valeurs ϵ_m ou ϵ_d. Dans le cas où $-\epsilon_m = \epsilon_d$ les valeurs de ϵ_m et ϵ_d sont de l'ordre de l'unité et de signes opposés, donc l'ensemble des modes propres de H contient des valeurs propres qui sont égales ou presque égales à zéro. Comme le Hamiltonien H est formellement identique à celui du problème d'Anderson, les prévisions de P. W. Anderson concernant la localisation des états propres s'appliquent aussi au cas des grains métalliques distribués aléatoirement. Ce champ peut donc être considéré comme « localisé » au sens d'Anderson. Cette localisation est visible dans les grandes fluctuations de champ. À partir des simulations numériques [100, 101] on peut déduire que les états propres sont localisés sur des sites dont la taille η est comprise entre a_0 et $10a_0$

Ces travaux sur la localisation sont liés aux nombreuses recherches entreprises pour expliquer la transition métal-isolant. Lorsque le désordre du milieu décrit classiquement comme conducteur devient suffisant, P. W. Anderson a prévu que les électrons

sont localisés et que le milieu devient isolant. Cette transition porte ainsi le nom de « transition d'Anderson » [103]. Dans un article plus récent datant de 1985, P. W. Anderson démontrait que cette localisation pouvait aussi être observée dans des systèmes plus classiques où intervenait la propagation de la lumière dans des milieux aléatoires [104]. Arya, Su et Birman ont montré la même année que la « localisation d'Anderson » d'une onde életromagnétique était possible dans un milieu diélectrique dans lequel ont été déposées aléatoirement des particules métalliques [105]. Ils affirment que cette localisation est due à la rugosité de la surface qui induit une diminution de la longueur d'onde de diffusion des photons. Le confinement du champ électrique calculé par V. M. Shalaev et ses collaborateurs est directement relié aux propriétées électronique des agrégats qui constituent le film et est aussi similaire à la «localisation d'Anderson», mainte fois prédite, souvent inférée et plus rarement observée [106].

1.2.2 Dépendance avec la longueur d'onde

L'analyse du comportement de ces exaltations montre que leur intensité est très dépendante de la longueur d'onde d'éclairement, ce qui est conforme aux études macroscopiques [107]. La figure 1.3 page 111 décrit la variation du facteur d'exaltation sur un film d'or près du seuil de percolation en fonction de la longueur d'onde de l'éclairement. Le modèle analytique (en fonction des lois d'échelles) comme la simulation numérique prévoient que cette exaltation ne commence à prendre des valeurs notables qu'au-delà de la fréquence plasmon de l'or, après $\lambda = 0,53\ \mu m$. Cette exaltation augmente ensuite très rapidement avec la longueur d'onde et atteint un palier vers $\lambda = 1,2\ \mu m$. La croissance de l'exaltation avec la longueur d'onde est ensuite plus lente.

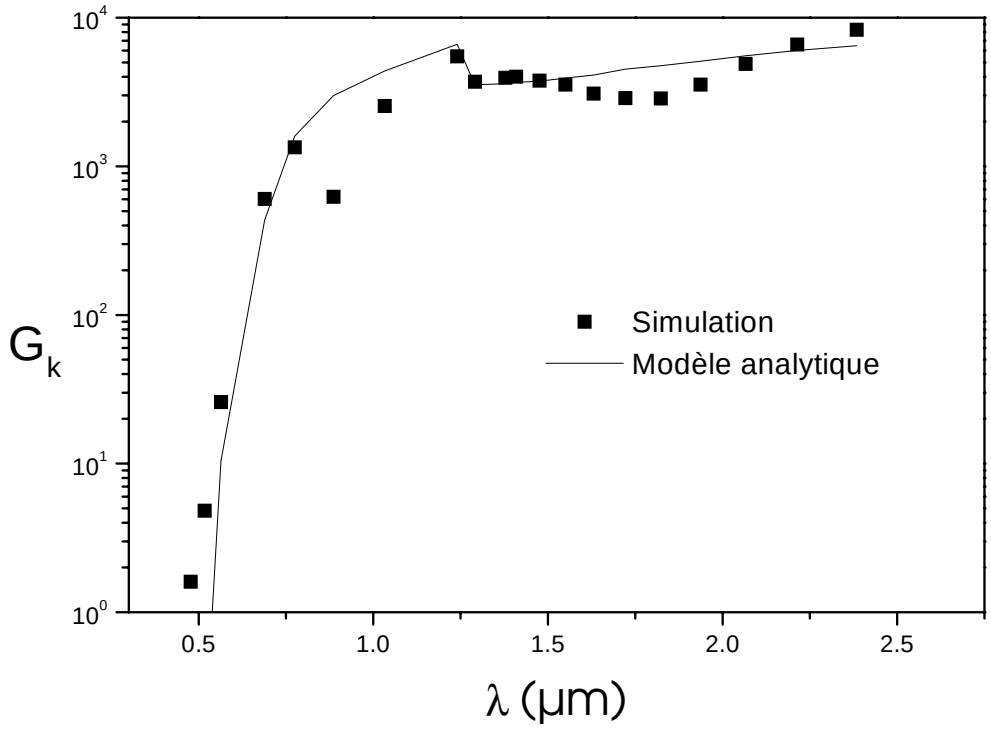


FIG. 1.3 – *Calcul analytique et simulation numérique du facteur d'exaltation G_k, dont les variations avec la longueur d'onde sont similaires à celles de l'exaltation de l'intensité du champ électrique, sur un film d'or semi-continu illuminé par une onde plane à la longueur d'onde λ. Ces courbes ont été tracées par V. Shubin et V. Shalaev pour l'article cité en annexe, page 137, sur la génération de lumière blanche.*

Chapitre 2

Champ proche optique à différentes longueurs d'onde

Les exaltations sur les surfaces métalliques semi-continues dont le comportement prédit par les modèles théoriques vient d'être décrit, sont très difficile à observer avec les techniques habituelles de microscopie en champ proche. Une excellente résolution transversale est nécessaire pour observer réellement la taille des pics d'exaltation, dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde. D. P. Tsai [30] et Sergey I. Bozhevolnyi [108], ainsi que leurs collaborateurs, ont essayé d'observer la localisation du champ électromagnétique dû à la rugosité des surfaces (cf. à ce sujet l'article de K. Arya, Z. B. Su et J. L. Birman déjà cité [105] ainsi que celui qu'ils ont écrit l'année suivante pour décrire le cas de milieux à trois dimensions [109]). Ces études ont été effectuées sur des dépôts épais d'agrégats fractals avec un microscope optique de champ proche à fibre optique et fonctionnant en réflexion totale interne (PSTM). Leurs images montrent des sites d'exaltation localisée mais la taille des pics observés est loin d'avoir la dimension prédite. De plus, les faibles contrastes obtenus ne permettent pas d'interpreter aisément l'origine des sites d'exaltation, qui peut n'être qu'un effet de la topographie [110]. Avec le même type d'appareil, une équipe de canadiens réunie autour de Martin Moskovits a observé très récemment [111] la distribution de l'intensité du champ électrique sur un film d'argent colloïdal présentant une structure auto-affine. Ils ont mis en évidence la grande sensibilité à la longueur d'onde de la

position des pics d'intensités en faisant plusieurs images de la même zone à différentes longueurs d'onde. Mais là aussi la résolution de l'appareil de mesure ne permet pas de vérifier expérimentalement les prédictions théoriques faites sur la taille des pics d'intensité. Et la valeur de l'exaltation observée est très faible, à peine un facteur 2, ce qui est très éloigné des importantes valeurs prévues. C'est pourquoi, sur les surfaces auto-affine d'or préparées par l'équipe de P. Gadenne et décrites au chapître précédent, nous avons essayé de réaliser des études de répartition de l'intensité du champ électrique, avec le montage que nous avons conçu au laboratoire d'optique physique, et dont les observations décrites dans la partie précédente ont prouvé la bonne résolution.

2.1 Montages utilisés

2.1.1 Différentes sources laser

Pour montrer la faisabilité de l'étude en transmission du champ proche optique de ces surfaces, nous avons utilisé différentes sources monochromatiques et comparé ce que nous observions avec les prédictions des modèles théoriques. Différents montages ont été nécessaires pour faire varier ainsi la longueur d'onde d'éclairement.

Les différentes sources monochromatiques utilisées sont des lasers. Quelques raies discrètes de laser à Argon, à Krypton ainsi que les longueurs d'onde continuement variables dans le proche infra-rouge d'un laser titane/saphir fonctionnant en régime impulsionnel ou continu ont servi de sources pour cette expérience.

Pour chacune de ces installations, nous avons commencé les mesures en vérifiant que la résolution du signal topographique mesuré par notre microscope était conservée.

2.1.2 Les difficultés de cette étude et les moyens mis en œuvre pour les surmonter

Problèmes dus aux vibrations mécaniques de la table

Les détails, quelques nanomètres de profondeur, que l'on veut observer sur ces structures sont à la limite de résolution de l'appareil. C'est pourquoi la résolution doit être impérativement conservée. Dans le cas des études avec le laser titane/saphir, l'alimentation en eau du laser de pompe a posé de nombreux problèmes de vibration, puisque, pour des raisons d'alignement de faisceaux, le laser de pompe, le cristal de titane/saphir et le microscope sont sur la même table. Dans ce cas, et après de nombreux essais d'amortisseurs, nous sommes arrivés à conserver une résolution topographique limite de 5 nm, légèrement moins bonne que la résolution obtenue dans les autres configurations (voir la section 1.1.2 page 21).

Stabilité du montage en température

Toujours dans le cas de l'utilisation du laser titane/saphir, nous avons remarqué que la température de la pièce variait de 2 degrés par heure. Du fait de la géométrie du montage, ces variations de température peuvent provoquer des déplacements importants des différentes pièces, comme par exemple de la pointe par rapport au faisceau incident, ou de la pointe par rapport à l'échantillon observé. Ces variations de température peuvent provoquer des déplacements relatifs de quelques micromètres, qu'une comparaison rapide avec les détails nanométriques que l'on veut observer rendent particulièrement rédhibitoires. Pour éviter ces déviations pendant la mesure, et en attendant une climatisation de la salle, il est nécessaire de patienter jusqu'à la stabilisation de la température, qui s'obtient après une dizaine d'heures de fonctionnement du laser.

La forme de la pointe est une limite à la résolution

Une fois réglés ces petits problèmes instrumentaux, nous nous sommes rendus compte que la forme de la pointe ne permettait pas d'observer aussi facilement que prévu les détails nanométriques des échantillons d'or fournis. Si la valeur de la réso-

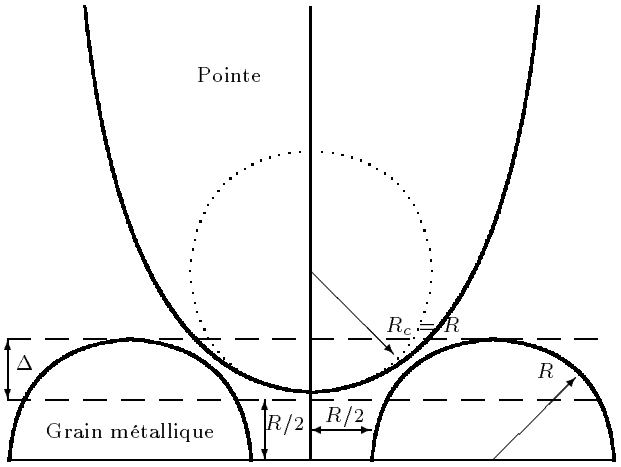


FIG. 2.1 – *Pointe au dessus de la surface du film métallique semi-continu(rayon des grains $R = 15\ nm$). Δ est la profondeur du film sondée par la pointe.*

lution théorique de notre microscope à force atomique déterminée un peu plus haut ($\mathcal{R} \sim 5\ nm$) est bien inférieure à la taille des structures présentes sur les films semi-continus d'or (typiquement une trentaine de nanomètres), la forme très compacte de ces structures est une gêne manifeste. La pointe métallique, qui sert de pointe de microscope à force atomique comme de sonde de champ proche, est trop large et trop arrondie pour pénétrer entre les grains métalliques. Elle peut donc suivre les variations de la topographie de ces échantillons uniquement dans l'épaisseur Δ du film dans laquelle les bords des grains sont encore assez séparés pour que le cône arrondi, auquel ressemble notre pointe à cette échelle (cf. figure 2.1 page 116), puisse se glisser entre eux. Si l'on suppose que le rayon de courbure de la pointe, R_c, est à peu près égal aux rayons R des grains, qui sont séparés entre eux par leur rayon $R \simeq R_c \simeq 15\ nm$, une rapide analyse géométrique de la situation donne un résolution optimale de $\mathcal{R} = \Delta \simeq 7\ nm$. Ceci est pratiquement la limite de résolution de l'appareil et explique pourquoi les mesures topographiques ressemblent à des vagues très atténuées et ne permettent pas de repérer des grains avec précision. Des études récentes effectuées sur des échantillons plus dilués confirment nos mesures et donnent accès à la taille des grains.

Fragilité du dépôt

Un autre problème auquel nous n'avions pas été confrontés dans les mesures précédentes est dû à la relative fragilité des films semi-continus d'or. Comme les dépôts ont été réalisés de telle sorte que le facteur d'occupation du métal p soit légèrement inférieur au seuil de percolation p_c, les liens entre les différents grains sont ténus et la diffusion de la chaleur problématique. Au lieu d'avoir une dissipation de la chaleur sur les bords de la zone éclairée ou par le milieu environnant, comme cela était fort probablement le cas dans les mesures précédentes, l'énergie absorbée est ici emmagasinée dans le grain, et si l'on n'y prend garde, elle peut endommager irrémédiablement la couche. Pour éviter de détériorer l'échantillon, nous avons donc atténué les faisceaux laser d'éclairement, en évitant pourtant de perdre trop en rapport signal sur bruit, de telle sorte que la puissance par unité de surface soit inférieure à $3\ 10^4\ Wm^{-2}$. Le cas du faisceau laser sortant du titane/saphir est un peu plus complexe. Lorsqu'il fonctionne en régime impulsionnel, les puissances crêtes délivrées sont très importantes et la dégradation rapide de l'échantillon nous impose de travailler à faibles flux, donc le signal est très faible. C'est pourquoi il est préférable de travailler en mode continu.

2.2 Profils optiques

Les expériences d'approches de pointe réalisées sur ces échantillons décrivent la présence de figures d'interférences au dessus de l'échantillon, en présence de pointe et lorsque celui-ci est éclairé, ce qui signifie que le signal diffusé par la pointe interfère avec un champ de référence, cf. page 31. Ce champ de référence est probablement créé par la diffusion en champ lointain, induite par la surface de l'échantillon. La détection réalisé par le microscope est donc celle de l'amplitude du champ électrique. Comme les analyses théoriques l'ont été sur les intensités du champ, on prendra souvent le carré du signal observé pour le comparer aux calculs.

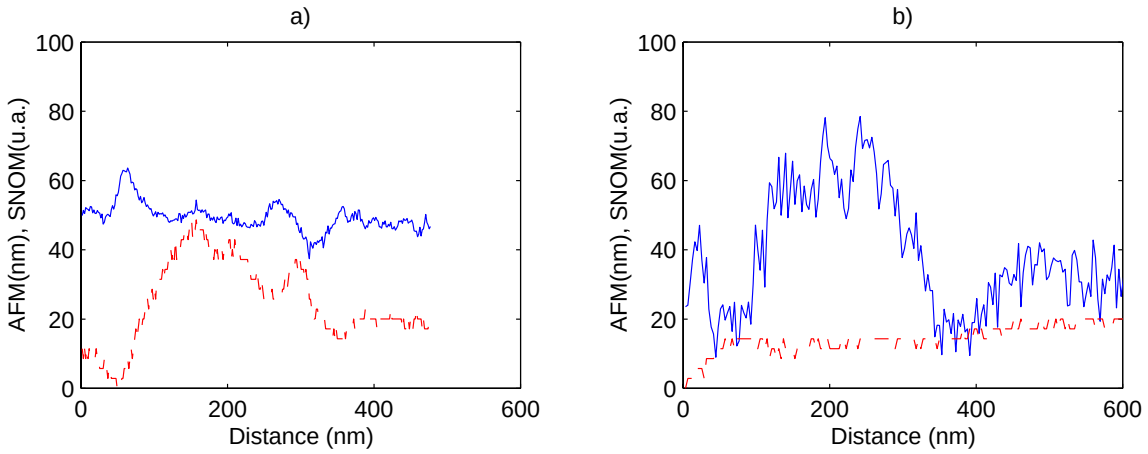


FIG. 2.2 – *Profils en champ proche optique (en trait plein) et topographique (en pointillés) à différentes longueurs d'onde réalisés sur un film semi-continu d'or: (a)* $\lambda = 514\ nm$ *et (b)* $\lambda = 647\ nm$*. Notons que ces deux mesures n'ont pas été réalisées sur la même zone de l'échantillon.*

2.2.1 Avec le laser à Ar^+, $\lambda = 514\ nm$

Les profils *a*) de la figure 2.2 page 118 ont été enregistrés à $514\ nm$. La topographie (en trait pointillé) est ici bien marquée. Sur ces échantillons ce sont les seules mesures qui aient montré un signal topographique aussi prononcé. Peut-être cela était-il dû à une pointe particulièrement effilée. Mais plus probablement la cause de ces larges fluctuations est liée à une zone de l'échantillon très perturbée puisque les détails révélés sont très larges comparés à la taille moyenne des grains. Les variations du champ proche optique (en trait plein) sont, elles, au contraire, très peu prononcées. Si on se souvient de la figure 1.3 page 111, ce résultat n'est pas étonnant puisque l'exaltation dans cette zone du spectre est très faible, inférieure à deux. La topographie a peut-être ici une influence dans l'origine du signal, compte tenu de l'importance, dans ces profils, du signal de force atomique. Ceci donne ainsi une idée de la valeur des effets de topographie sur le signal optique.

2.2.2 Avec le laser à Kr^+, $\lambda = 647\ nm$.

Les profils *b*) de la figure 2.2 ont été réalisés avec la raie à $\lambda = 647\ nm$ du laser à Krypton. Dans ce cas la topographie mesurée ressemble beaucoup plus à ces vagues ténues que nous avions mentionnées page 115. Le profil ne présente au mieux qu'une légère pente liée à l'inclinaison du film par rapport au mouvement de déplacement de l'échantillon. Le signal optique présente ici de plus forts contrastes, même s'il est aussi beaucoup plus bruité. L'effet d'exaltation, qui est donné par le rapport entre le signal mesuré le plus faible (le « fond ») et le signal le plus élevé, est perceptible dans l'augmentation du signal d'un facteur trois, ce qui est beaucoup plus important qu'à la longueur d'onde de 514 nm, et ceci sur une zone de quelques centaines de nanomètres. Si la zone où cette exaltation est mesurée est plus large que la taille des sites prévue par les théories décrites page 106, ce qui peut avoir de nombreuses raisons, notamment celle d'une pointe trop large, la variation de l'exaltation du signal avec la longueur d'onde est cohérente avec l'augmentation de l'exaltation prédite dans le modèle de Shalaev et de ses collaborateurs (cf. la figure 1.3 page 111).

Chapitre 3

Mesures « spectroscopiques » locales

Pour améliorer notre étude, et puisque les mesures précédentes, cohérentes avec les prédictions des modèles théoriques, nous ont convaincus de la faisabilité d'études plus précises, nous avons tenté de faire varier la longueur d'onde d'éclairement de ces films sans changer les conditions expérimentales, c'est-à-dire en gardant la même pointe et si possible la même zone d'étude sur le film semi-continu. C'est ce que nous avons appelé « expériences de spectroscopie », faute d'un terme plus adapté pour décrire ce changement de la longueur d'onde d'éclairement de l'échantillon pendant l'expérience. Mais cela n'a bien sûr rien à voir avec une spectroscopie réalisée en aval de l'objet, comme celle que nous avons effectuée dans le cadre de l'article sur la génération de lumière blanche (cf. annexe page 137).

Pour réaliser ces études, nous avons utilisé le laser titane/saphir fonctionnant en régime continu, pour les raisons évoquées dans le chapître précédent. Ce laser, malgré sa relative lourdeur d'utilisation, a l'avantage d'être continuement réglable en longueur d'onde sur tout le spectre proche infra-rouge, plus précisément entre 700 nm et 1000 nm. Cette facilité nous a permis de réaliser deux types fort différents d'expériences, le premier où plusieurs images d'une même zone sont réalisées à des longueurs d'onde différentes, le deuxième où la longueur d'onde est changée de façon presque continue sans déplacement de l'échantillon.

3.1 Principes de ces mesures

3.1.1 Intérêts de ces études spectroscopiques

Le but de ces expériences est de montrer que les modèles présentés page 106 sont valides. Le champ est localement exalté et cette exaltation augmente avec la longueur d'onde comme nous l'avons déjà montré au chapître précédent (nous avons vu que cette prédiction sur la variation du signal avec la longueur d'onde avait déjà été démontrée macroscopiquement). Mais la mesure de la taille des zones où le champ est exalté et la vérification expérimentale du caractère aléatoire de la position des sites d'exaltation est un défi à relever. Une prédiction de ces modèles n'a pas pu être vérifiée au chapître précédent, elle concerne la variation de la distance moyenne entre deux sites d'exaltation avec la longueur d'onde. La comparaison des répartitions du champ électrique sur le film à différentes longueurs d'onde, cf. figure 1.2 page 107, ainsi que l'application de lois d'échelles (qui peuvent être utilisées dès lors que le film est quasi-percolant) montrent que la distance moyenne entre les sites d'exaltation augmente proportionnellement à la longueur d'onde. Comme le film est très proche du seuil de percolation et auto-affine, toutes les dimensions de grains existent. C'est pourquoi quelle que soit la longueur d'onde on peut trouver des sites résonnants d'exaltations. Les fonctions diélectriques d'un élément de taille l, dans un film à deux dimensions près du seuil de percolation p_c, données par les lois d'échelles, dépendent de la taille a des grains, $\epsilon_m(l) = (l/a)^{t/\nu}\epsilon_m$ et $\epsilon_d(l) = (l/a)^{s/\nu}\epsilon_d$, où t, ν et s sont des exposants fractals, $t \simeq s \simeq \nu \simeq 4/3$ [96]. $-\epsilon_m(l_r) = \epsilon_d(l_r)$ pour un élément de taille $l_r = a\sqrt{|\epsilon_m|/\epsilon_d}$. Cet élément est donc le lieu d'une exaltation du champ, cf section 1.2.1 page 106. Comme la fonction diélectrique dépend de la longueur d'onde, la position des sites d'exaltation dépend elle aussi de la longueur d'onde. La distance η qui les sépare est proportionnelle à l_r, $\eta \sim l_r/\sqrt{\epsilon_2/\epsilon_1}$. Pour un métal de Drude et lorsque $\omega \ll \omega_p$, on a $\eta \sim a\omega_p/\sqrt{\epsilon_d\omega\omega_p}$. Donc la distance séparant deux sites d'exaltation augmente avec la racine de la longueur d'onde.

La figure 3.1 page 123 présente le calcul, en deux points du film semi-continu distants de cent nanomètres, des variations de l'intensité du champ électrique en fonction de la longueur d'onde. Ces deux courbes montrent qu'en faisant varier la

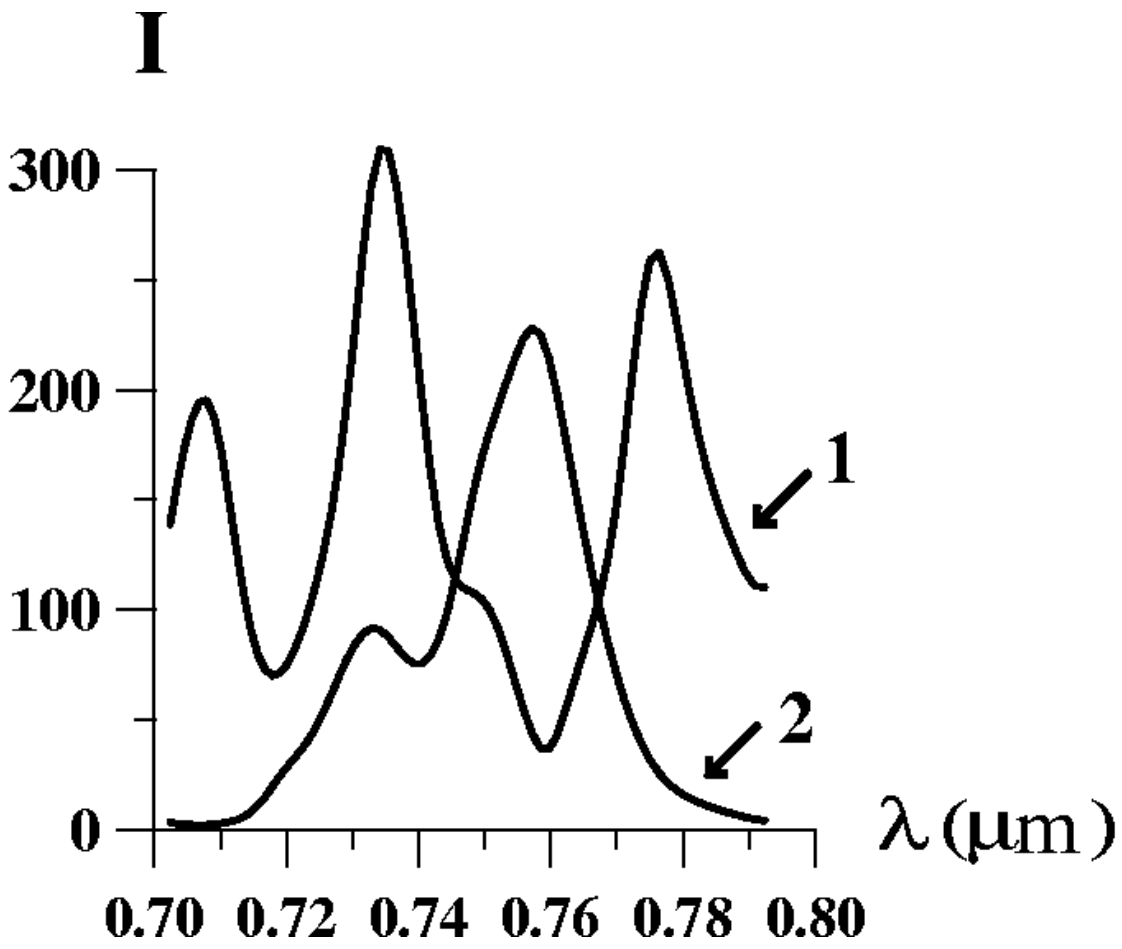


FIG. 3.1 – *Calcul de la variation de l'intensité du champ électrique avec la longueur d'onde, en deux points du film. Cette figure est tirée de l'article « Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films » [97].*

longueur d'onde d'éclairement, un site inactif peut devenir le siège d'une exaltation du champ, et inversement qu'un site d'exaltation peut devenir inactif.

3.1.2 Les contraintes liées au montage utilisé

Limites pratiques

A cause des vibrations dues à l'alimentation en eau du laser de pompe, les expériences sont réalisées avec une importante constante de temps d'intégration du signal AFM, et donc aussi du signal optique (de l'ordre de la seconde). Pour réaliser une image, il faut entre 40 minutes et une heure trente. Donc pour réaliser une étude spectroscopique, c'est-à-dire pour réaliser au moins deux images de la même zone (afin de vérifier bien entendu la reproductibilité des mesures réalisées) et à quatre longueurs d'onde différentes, il faut douze heures de travail. Sur cette durée nous ne sommes jamais sûrs que les variations de température de la pièce ne déplacent pas les échantillons par rapport au point d'observation, et donc ne rendent plus difficile encore la comparaison des images obtenues (cf. page 115).

Les multi-couches déposées sur les miroirs du laser titane/saphir pour permettre un fonctionnement optimal sont assez sélectives, et trois jeux de miroirs différents pour trois domaines spectraux différents sont nécessaires pour obtenir tout le spectre du laser. Comme il est plus facile de changer la longueur d'onde sans changer les miroirs, nous avons jugé bon de limiter notre étude au domaine spectral le plus proche du domaine visible, typiquement de $\lambda = 700\ nm$ à $\lambda = 800\ nm$. La précision sur la détermination de longueur d'onde est à peu près $\Delta\lambda/\lambda = 5\ 10^{-3}$, soit $0,5$ pour cent. Cette précision déterminera le pas minimal utilisé lorsque nous ferons varier la longueur d'onde d'éclairement sans déplacer l'échantillon.

Problèmes physiques

Un aspect plus fondamental qui peut poser des problèmes dans cette étude vient de la nature de la sonde, une pointe métallique. L'introduction d'un métal dans cette structure très irrégulière peut modifier la répartition des courants induits dans le film, et donc modifier la position et la taille des pics d'exaltation. Les deux métaux

en présence n'ont pas les même caractéristiques optiques dans le domaine spectral considéré. La partie réelle n de l'indice complexe $\bar{n}$ est plus élevée pour le tungstène que pour l'or, entre $\lambda = 690\ nm$ et $\lambda = 900\ nm$, n varie de $0,16$ à $0,21$ pour l'or et de $3,81$ à $3,33$ pour le tungstène, inversement pour la partie imaginaire k qui varie entre $3,80$ et $5,88$ pour l'or, et entre $2,9$ et $3,24$ pour le tungstène[1]. Si on considère la pointe et les agrégats comme des particules sphériques dont le rayon r est très infèrieur à la longueur d'onde, leur diffusion respective est proportionnelle à la polarisabilité,

$$\alpha = r^3 \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \qquad [112].$$

À $\lambda = 690\ nm$, $|\alpha|$ est égal à $1,24$ pour l'or et $0,96$ pour le tungstène, et à $\lambda = 900\ nm$ $|\alpha| = 1,09$ pour l'or et $0,99$ pour le tungstène. Donc, dans le domaine spectral considéré, le tungstène ne se comporte pas comme un aussi bon métal que l'or. Pourtant, si le même type d'étude pouvait être réalisé sur le même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant une sonde de champ proche optique constituée d'un matériau diélectrique, la comparaison des deux expériences permettrait de mieux connaître l'influence de la pointe de tungstène sur la répartition de champ électrique du film.

Une autre méthode plus facile à mettre en œuvre, parce qu'elle ne nécessite pas l'emploi de deux sondes différentes et donc rend plus aisée l'étude de la même zone, serait d'essayer de réaliser des images de la même zone du film à différentes hauteurs de la pointe. Puisque la fragilité de nos sondes, la géométrie de nos montages et la topographie de la surface du film rendent particulièrement difficile la réalisation d'images du champ proche optique en mode « non-contact », c'est-à-dire lorsque la pointe ne touche pas la surface pendant tout son trajet, il suffirait de comparer une image A réalisée lorsque la sonde oscille avec une amplitude de x nanomètres (par exemple $x = 30\ nm$) perpendiculairement à la surface, avec l'image C qui résulterait de la différence effectuée entre une autre image B obtenue lorsque la sonde vibre avec une amplitude $x' > x$ (par exemple $x' = 50\ nm, x' < \lambda/8$) et l'image A ($C = B - A$). Si les variations de contraste sont identiques dans l'image C et dans l'image A, on devrait pouvoir en conclure que l'influence de notre sonde sur la répartition de champ est

1. pages 35.15 et 35.20 de « Handbook of Optics », édition de 1995 publié par Mc Graw Hill.

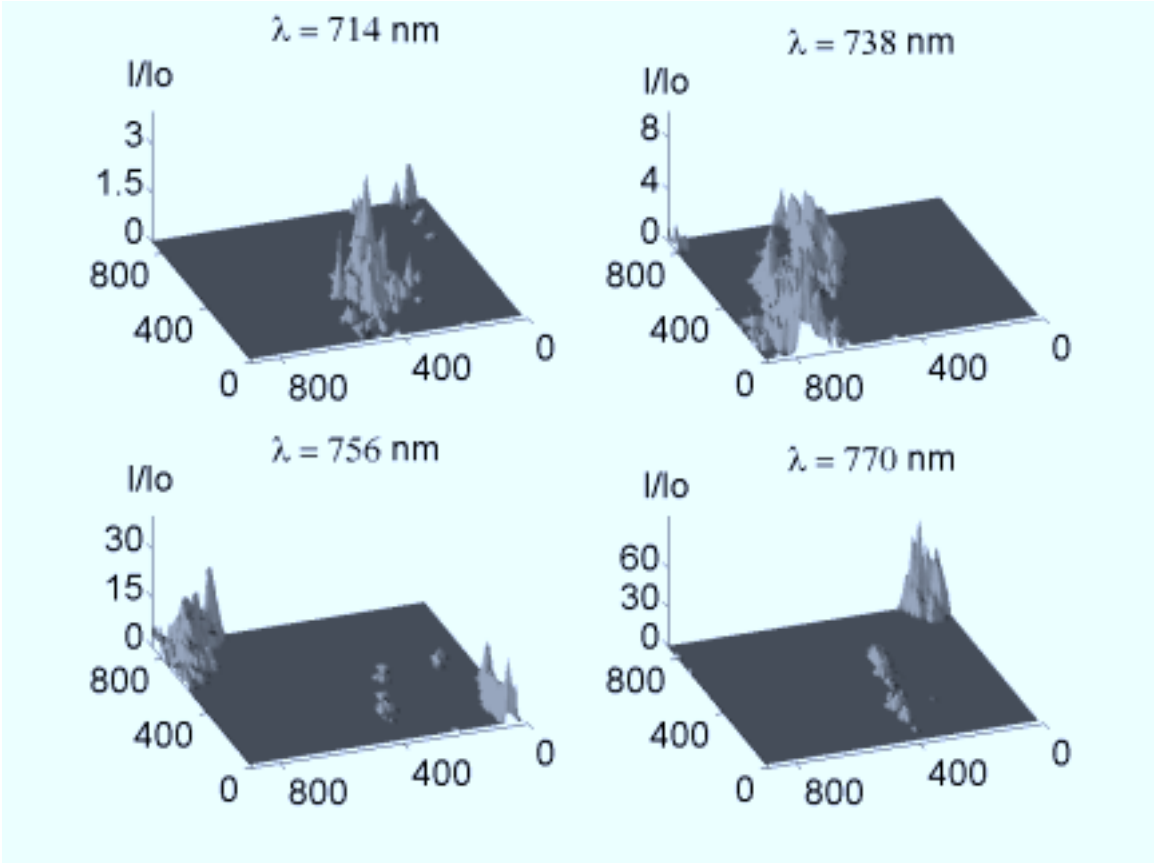


FIG. 3.2 – *Images du champ proche optique d'une même zone à quatre longueurs d'onde différentes.*

négligeable. Cette expérience n'a pas encore été exécutée à l'heure où nous terminons ces pages, et ceci à cause de problèmes expérimentaux qui ne sont pas entièrement résolus, mais elle devrait être mise en œuvre dans les mois qui viennent.

3.2 Images d'une même zone à différentes longueurs d'onde

La première série d'expériences a été la réalisation d'images du champ proche optique d'une même zone à différentes longueurs d'onde. Dans les faits, nous avons

utilisé la même pointe pour réaliser successivement des images de 900 $nm \times 900$ nm à quatre longueurs d'onde différentes comprises entre $\lambda = 714$ nm et $\lambda = 770$ nm. Le signal topographique est quasiment plat, un peu similaire à celui que nous avions observé sur le profil b de la figure 2.2 page 118, c'est pourquoi nous ne l'avons pas représenté ici. Les images de champ proche optique, dont le signal a été élevé au carré pour permettre une comparaison avec les calculs numériques, présentent toutes un fond non uniforme constitué d'oscillations du signal optique, comme des figures d'interférences dans des directions quelconques. Ces oscillations sont probablement dues à des interférences entre les ondes de surfaces émises parallèlement à la couche par les sites d'exaltations. D. P. Tsai [30] et Peng Zhang [111] ont observé le même phénomène sur leur échantillon. Afin d'éviter que ces oscillations ne nuisent à la lisibilité des images présentées, nous avons légèrement saturé celles-ci. La figure 3.2 page 126 présente quatre de ces images. Afin d'éviter le décalage, dû à la non-linéarité des céramiques piezo-électriques, entre les lignes aller et retour de l'axe rapide nous avons choisi de ne présenter que la moitié de ces lignes, celles qui correspondent à un déplacement de l'échantillon dans le même sens.

Les quatre images présentent toutes des sites d'exaltation bien localisés, comme par exemple celui de l'image à $\lambda = 714$ nm au point de coordonnées $(600, 320)$. La comparaison des différentes images permet de constater que l'intensité maximale de l'exaltation augmente bien avec la longueur d'onde, et cela de manière quasi-identique avec les courbes de la figure 1.3. De plus, si on compare ces images deux à deux, (les deux du haut de la figure avec les deux du bas), on note que la distance entre les pics semble augmenter avec la longueur d'onde, ce qui est conforme aux prédictions du modèle. Cette prédiction devrait être confirmée en augmentant la statistique des mesures et le domaine de longueurs d'onde balayées.

3.3 Signal « SNOM » en point fixe à différentes longueurs d'onde

La deuxième série d'expériences a consisté à faire varier la longueur d'onde d'éclairement sans déplacer la sonde de champ proche. Une fois la sonde placée au-dessus

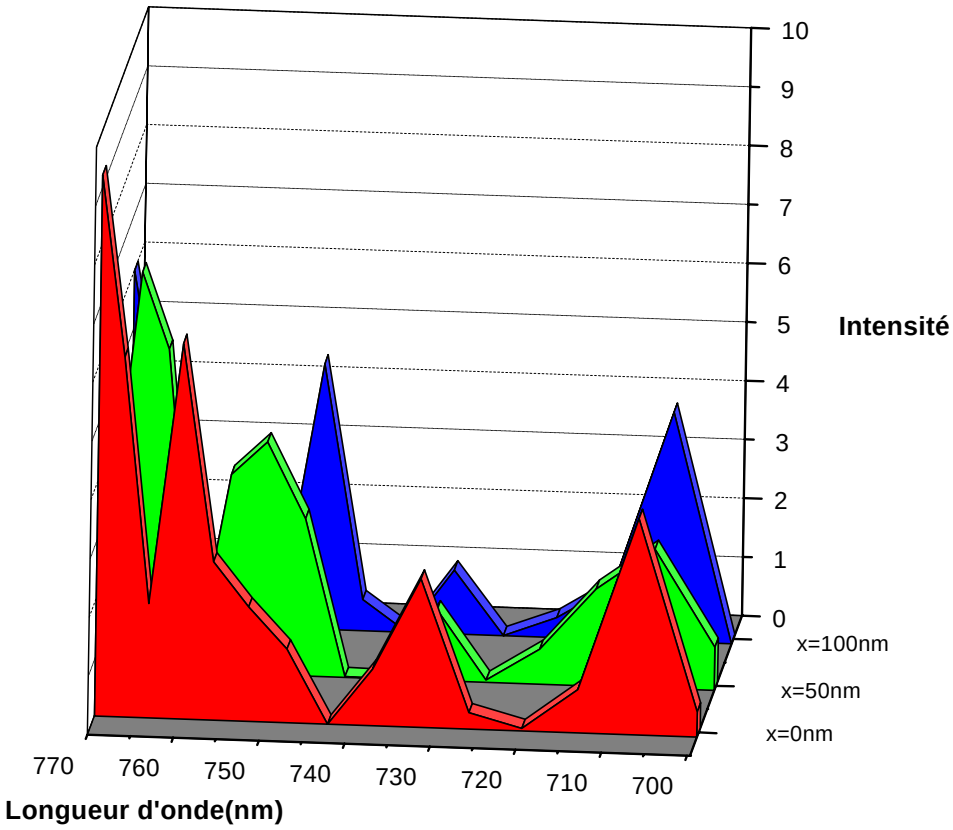


FIG. 3.3 – *Mesure de la variation de l'intensité du signal de champ proche optique avec la longueur d'onde, en trois points du film distants de* 50 *nm.*

d'un point du film, nous avons fait varier la longueur d'onde d'éclairement tout en mesurant le signal optique avec des pas $\delta\lambda$ à peu près égaux à la résolution $\Delta\lambda$ avec laquelle la longueur d'onde a été déterminée, cf. page 124. Puis nous avons déplacé la sonde et recommencé le processus 50 nm plus loin (rappelons que 50 $nm \simeq \lambda/10$). La figure 3.3 page 128 présente le carré du signal mesuré au-dessus de trois points du film situés sur une même ligne. Au-dessus de chaque point, l'intensité du champ électrique varie beaucoup avec la longueur d'onde ainsi que la théorie le prévoit. Et comme dans les courbes de la figure 3.1 page 123, à certaines longueurs d'onde un déplacement de la sonde ne fait pas disparaître le pic d'exaltation (voir par exemple aux longueurs d'onde 710 nm et 735 nm dans les courbes de la figure expérimentale 3.3 et à $\lambda = 735$ nm des courbes de la figure théorique 3.1), et à d'autres au contraire un petit déplacement de 50 nm suffit pour que l'exaltation ne paraisse plus, comme par exemple le pic d'exaltation au-dessus du premier point ($x = 0$ nm) de la figure expérimentale à $\lambda = 760$ nm, qui n'apparaît plus dans les suivantes, ou celui au-dessus du premier point de la figure théorique à $\lambda = 780$ nm qui a disparu dans le deuxième point.

L'excellent accord entre les résultats théoriques et expérimentaux confirme le modèle théorique développé par Vladimir M. Shalaev pour la description du champ électrique au-dessus d'un film métallique semi-continu. Il confirme notamment que le champ électrique est exalté au-dessus des sites localisés dont la position, ainsi que l'intensité de l'exaltation, dépendent de la longueur d'onde d'éclairement. Cet effet, dont les variations avec la longueur d'onde sont très rapides, n'est pas un effet topographique. Ceci confirme aussi ce qui était supposé à propos de l'exaltation Raman de surface, qu'elle est dûe à une localisation de champs intenses sur la surface du film. Enfin cette expérience montre qu'un film métallique semi-continu peut-être considéré comme le lieu d'une localisation de type « Anderson». Un effort devrait être fait maintenant pour montrer comment cette localisation varie lorsque le taux d'occupation du film est supérieur ou très infèrieur au seuil de percolation.

Cinquième partie

Conclusions et annexe

Nous avons validé sur un système modèle les performances d'un nouveau microscope optique en champ proche, fonctionnant en mode transmission et utilisant une pointe métallique, puis étendu ce travail à l'étude de nanostructures diverses.

Le bon accord obtenu entre les études expérimentales et la modélisation théorique sur un conducteur semi-infini nous ont convaincu des performances en terme de résolution et d'efficacité ainsi que de la polyvalence du montage, ce que les études suivantes sur des matériaux nouveaux possèdant des propriétés technologiques potentielles (stockage magnéto-optique, effets non-linéaires...) ont confirmées. Ces études nous ont permis de démontrer une résolution optique latérale meilleure que 10 nanomètres et une grande sensibilité du montage aux effets de polarisation.

Nous avons montré que les explications proposées afin d'expliquer l'origine du signal de champ proche optique dans une configuration « à sonde métallique sans ouverture » (nano-sondes diffusant le champ local) étaient adaptées à la description de la détection du champ proche optique par notre appareil. L'effet de pointe, bien connu en électrostatique, est fort probablement la cause essentielle de la sensibilité de notre microscope aux contrastes de champ.

La sensibilité de notre microscope, ainsi que cette confiance dans les explications de l'origine du signal observé, nous ont conduit à rechercher, sur des surfaces semi-continues d'or proche du seuil de percolation, les exaltations de champ électromagnétique localisées dans des sites de tailles très inférieures à la longueur d'onde, prédites récemment par les théoriciens. Nous avons d'abord observé expérimentalement ces exaltations localisées pour des longueurs d'onde discrètes s'écartant progressivement de la zone de résonance plasmon des particules d'or. Dans un second temps une étude plus complète effectuée avec une source accordable nous a permis de démontrer que le champ électromagnétique était exalté dans des domaines typiques dont la dimension est voisine de celle des grains métalliques.

La nature désordonnée des surfaces semi-métalliques étudiées et l'accord excellent de nos études spectroscopiques en champ proche avec les prédictions théoriques nous ont amené à assimiler ces exaltations géantes à une localisation de l'énergie (ici des photons) semblable à celle prédite théoriquement par P. W. Anderson pour des électrons dans des milieux aléatoires. C'est à notre connaissance la première observation

expérimentale de cette « localisation d'Anderson» sur des milieux à deux dimensions.

L'interprétation plus précise des contrastes en polarisation nécessite de pousser plus avant les modèles qui nous ont servi à décrire le signal de champ proche optique près d'une interface conductrice. Les expressions analytiques du champ que nous avons utilisées sont pour l'instant limitées au premier ordre du développement. Cette compréhension, ainsi que celle du couplage entre la sonde, les surfaces et le microscope, nous permettrons d'avoir un modèle général pour expliquer le fonctionnement d'un microscope optique en champ proche fonctionnant avec une sonde métallique. C'est ainsi que nous pourrons déterminer s'il est possible d'améliorer la configuration actuelle. La question de la limite de la résolution de nos microscopes, celle de savoir s'il existe une limite intrinsèque ou si nous ne sommes actuellement limités que par les paramètres expérimentaux(taille de la pointe, etc...), devra être résolue par un tel travail.

La génération de lumière blanche et de second harmonique, que nous avons observées sur les couches métalliques semi-continues éclairées en régime femto-seconde, montre que ces surfaces quasi-percolantes possèdent des propriétés non-linéaires qui pourront être exploitées dans diverses applications. Pour celles-ci, les études par microscopie optique en champ proche se révèlent précieuses. La génération de second harmonique, en particulier, peut être mesurée localement. Dans ce cas, les intensités des exaltations sont quadratiques et les sites restent localisés. Ces champs locaux peuvent être envisagés comme des sources accordables très efficaces pour exciter la fluorescence de molécules ou bien afin de stimuler des effets Raman. Les travaux des prochains mois se focaliseront sur ces phénomènes. Par la même occasion, il serait très intéressant que ces études permettent de vérifier que notre sonde n'a pas d'influence sur le signal que nous cherchons à mesurer.

Les études spectroscopiques de la génération de lumière blanche en champ lointain, que nous avons réalisées sur ces surfaces, montrent que la densité de métal du film est un paramètre important. Une étude similaire en champ proche optique permettrait de confirmer les observations spectroscopiques sur l'émission de lumière blanche, notamment les effets de cette concentration sur la génération de second harmonique. Dans l'immédiat il serait particulièrement judicieux de chercher les mêmes

effets pour des densités de métal supérieures à la densité critique, densité au delà de laquelle le film est considéré comme conducteur. Les théories prévoient que l'effet est identique de part et d'autre de la densité critique, mais cela reste encore à observer.

Notre microscope, dont nous avons montré les capacités, peut aussi être utilisé pour l'observation des résonances plasmon sur des nanoparticules. L'observation de molécules ou de particules uniques, qui est un soucis constant de la microscopie, pourrait être obtenue avec notre microscope, ainsi que l'étude en champ proche des relaxation rapide que nous permet les impulsions ultra-courtes fournies par le laser titane/saphir.

Annexe: émission de lumière blanche

Voici un article prochainement soumis à publication, en complément de la partie 4. Il concerne l'observation, en champ lointain, d'un spectre continu de lumière blanche sur des films d'or semi-continu lorsque ces derniers sont illuminés avec le faisceau laser d'un titane/saphir en régime impulsionnel générant de fortes puissances crêtes.

Surface-Enhanced Supercontinuum Generation from Random Metal-Dielectric Films

X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne

LMOV, Université de Versailles Saint-Quentin, 45 av. des Etats-Unis, 78035 Versailles, France.

S. Grésillon, L. Aigouy, A.C. Boccara, J.C. Rivoal*

*CNRS UPR A0005 et *Université P. et M. Curie, Laboratoire d'Optique Physique, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.*

V. A. Shubin, and Vladimir M. Shalaev

Department of Physics, New Mexico State University, Las Cruces, NM 88003, USA.

Supercontinuum generation and second harmonic generation enhanced by the giant local fields occurring in random metal-dielectric films when excited by light is reported. The giant fields are due to excitation of the collective surface plasmon (sp) modes of the semi-continuous film. Because of the strong enhancement resulting from excitation of the sp modes in a wide spectral range, the spectral continuum in the visible part of the spectrum is generated at relatively low intensities of the incident beam for various concentrations of metal. At the percolation threshold of the film the

spectral distribution of the generated light continuum is almost flat and its intensity decreases with metal concentration.

Spectral continuum (also referred to as supercontinuum) generation discovered in 1970 [1] has now been demonstrated in a wide variety of solids, liquids, and gases [1-3]. Self-phase modulation, four-wave mixing, and plasma production (for the short-wavelength part of the spectrum) are most commonly invoked to explain continuum generation [2]. According to the theory of the self-phase modulation [2,3], the frequency relative shift is proportional to the rate of change of the laser-induced refractive index (optical Kerr effect) $\Delta n = n_2 I_0$, and it can be approximated as $\Delta\omega/\omega \equiv Q \approx \beta z n_2 I_0/(c\tau)$, where $I_0 = (n_0 c/2\pi)|E_0|^2$ is the pulse average intensity of the applied field of the amplitude E_0 and frequency ω (n_0 is the linear refractive index), τ is the pulse duration, z is the interaction length, c is the light speed, and pre-factor β depends on the pulse temporal envelope and is ~ 1. In terms of the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of a medium, $n_2 \approx (12\pi^2/n_0^2 c)\chi^{(3)}$ (for the complex nonlinear susceptibility, the real part of $\chi^{(3)}$ is responsible for n_2).

As was recently shown, both theoretically and experimentally [4,5], the optical nonlinearities are strongly enhanced in a metal-dielectric film at the percolation threshold. This enhancement is due to the giant local field fluctuations, associated with excitation of the collective surface plasmon (sp) modes of a percolating metal film, which have been recently observed experimentally using near-field scanning optical microscopy (SNOM) [5]. In particular, the Kerr optical nonlinearity $\chi^{(3)}$ experiences strong enhancement by the factor [4,6] $G_K = \langle |E(x,y)|^2 E^2(x,y)\rangle/(|E_0|^2 E_0^2)$, where $E(x,y)$ is the local field on a random composite film induced by the applied field E_0 and the sign $\langle ...\rangle$ denotes the averaging over the surface of the film. The Kerr optical nonlinearity is responsible, in particular, for the effect of self-phase modulation leading to supercontinuum generation. Below we calculate the enhancement for the Kerr optical nonlinearity on random metal-dielectric films.

Metal-dielectric thin films are known to possess electromagnetic properties that are absent for both bulk metal and dielectric components. Such films (also referred to as semicontinuous metal films) can be produced by thermal evaporation or sputtering

of metal onto an insulating substrate. In the growing process, coalescence of initially isolated metal grains results in formation of irregularly shaped (fractal) clusters of the grains. At the percolation threshold a continuous conducting path of metal appears between the ends of the sample; this threshold corresponds to the insulator-metal phase transition [7].

At the percolation threshold representing the insulator-metal phase transition, the field fluctuations are especially large. Furthermore, at the optical frequencies, where the sp modes can be excited, the resonant local fields become giant and can exceed the applied field intensity by four to five orders of magnitude leading to strong enhancement of various optical phenomena. This enhancement can be especially large for nonlinear optical processes which are proportional to the enhanced local fields raised to some high power [4,6].

The gaps between metal grains on a semicontinuous metal film are filled by the dielectric substrate so that a semicontinuous metal film can be thought of as a two-dimensional array of metal and dielectric grains, with the size a_0 (typically $a_0 \sim 20nm$) randomly distributed over the plane. At the percolating threshold, metal grains form fractal clusters of different sizes, including the infinite cluster spanning over the entire film.

As shown in [4], depending on the wavelength λ of the incident beam, metal clusters of different size $l^*(\lambda) \sim a_0(|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{1/2} \gg a_0$ resonate with the applied field and, therefore, are strongly excited on a two-dimensional percolating film. In the above formula, $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ is the dielectric function of the metal (in the visible, and infrared parts of the spectrum, ϵ'_m is negative and $|\epsilon'_m| \gg \epsilon''_m$) and ϵ_d is the dielectric constant of an insulating substrate. For the Drude model, $\epsilon_m = \epsilon_b - (\omega_p/\omega)^2/(1 + i\omega_\tau/\omega)$, where ϵ_b is a contribution due to the interband transitions, ω_p is the plasma frequency, and ω_τ is the plasmon relaxation rate ($\omega_\tau \ll \omega_p$).

Since at the percolation the system is scale-invariant, for any wavelength of the applied field, there are always metal clusters of the appropriate size $l^*(\lambda)$ that resonate at this λ. For the Drude model, $l^* \propto \lambda$, i.e., the larger the wavelength of the external field the bigger clusters resonating with the applied field (note that $l^* \ll \lambda$).

The field enhancement on a percolating metal film is characterized by extremely inhomogeneous spatial distribution. It is mostly concentrated in very sharp peaks, "hot spots", where the local enhancement is by many orders of magnitude larger than the average one [4]. These "hot spots" (corresponding to the giant field fluctuations) are formed by the localized sp modes of the systems [4]. The field peaks ($\sim a_0$ in the horizontal size) are concentrated in the resonant metal clusters of the size l^* so that there are, on average, $n_c(l^*) \sim l^*/a_0$ peaks within a single resonant cluster [4]. The high-local field areas associated with the resonant clusters are separated in distance by the field correlation length $\xi_e \sim a_0(|\epsilon_m|/\epsilon_m'')^{1/2}(|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{1/2}$ which exceeds l^* and is much larger than the size of the grains a_0. This was recently confirmed experimentally using SNOM [5].

The described pattern of the distribution for the giant local fields results in the following estimate of the enhancement factor for the Kerr optical nonlinearity: $G_K = \langle|E(x,y)|^2E^2(x,y)\rangle/(|E_0|^2E_0^2) \sim (E_m/E_0)^4 n_c(l^*)/(\xi_e/a_0)^2 \sim (|\epsilon_m|/\epsilon_m'')^3(|\epsilon_m|/\epsilon_d)^{3/2} \gg 1$. For the Drude metal, $G_K \sim \epsilon_d^{-3/2}(\omega_p/\omega_\tau)^3 \gg 1$.

Using the numerical technique described in detail in [4], we calculate the local fields on a random gold-on-glass film and the corresponding enhancement G_K for this film. In Fig. 1, we compare results of our numerical simulations and the above scaling formula for the Kerr-nonlinearity enhancement on a percolating gold film on a glass substrate at $p = p_c$. (For the optical constants of the film we used the tabulated data [8].) There is good agreement between the theory and numerical simulations as follows from Fig. 1.

To measure spectral continuum generation from percolating gold-on-glass thin films we used our transmission SNOM equipment [9] after removing the nanoscale-probe. The light incoming from a Ti/Sapphire Laser (Coherent Co.), at $\lambda \sim 0.8\mu m$ and repetition rate of $76MHz$, was focused on $\sim 1\mu m^2$ of the surface of the film. The pulse length has a duration $\tau \sim 200\ fs$ giving a resolution of $\sim 0.01\mu m$. The nominal incident energy of $\sim 2.10^{-8}J$ per pulse could be attenuated and the white light generation was observed for energies as low as $\sim 10^{-11}J$. The ocular of our standard microscope was replaced by a photomultiplier, which collected the white light emitted by the surface. Optical filters allow to block the incident beam, which is modulated at

low frequency to improve signal to noise ratio using a lock-in detection. In addition, spectral analysis of the white light continuum was performed using variable bandpass filters ($\sim 0.01\mu m$ FWHM) deposited on a linear substrate (Leitz Wetzlar). Both filters were inserted between the objective microscope ($\times 50, NA = 0.5$) and the photomultiplier.

Percolating samples were prepared by depositing gold thin films on a glass substrate at room temperature under ultrahigh vacuum (10^{-9} Torr). The first stage of the growing process gives rise to a planar distribution of nanometric spheroidal particles. By increasing the amount of deposited gold, when increasing the mass thickness the initially well separated metallic grains start to touch each other and to coalesce. Close to the percolation threshold, this process keeps the actual thickness of the grains as constant, while forming more and more tortuous metallic paths. The 2D surface coverage of the metallic film gives then the variations of the gold concentration. In order to determine a closeness to the percolation threshold the resistivity and the deposited mass thickness were measured all along the film deposition. Optical reflection and transmission of the samples were also determined out of the vacuum chamber and compared with the well-known optical properties of percolating samples [10]. Transmission electron microscopy was performed by depositing the same films on a Cu grid covered by a very thin SiO_2 layer.

The surface-enhanced $\chi^{(3)}$ of gold composite films in SiO_2 and TiO_2 hosts were experimentally measured in [11], using the four-wave mixing technique that allows one to determine $|\chi^{(3)}|$. The obtained values for the two hosts and the pulse duration $\tau = 200fs$ varied from $0.2 \times 10^{-7} esu$ to $6 \times 10^{-7} esu$, for the spectral interval from $\lambda = 520nm$ to $\lambda = 660nm$. Our composite films are built of similar fractal clusters of gold particles embedded in glass that serves as a host medium. Since the surface-enhanced $\chi^{(3)}$ is due to the metal clusters rather than the host there is no much dependence of $\chi^{(3)}$ on a specific dielectric material used as a host. Also, since the collective sp modes of metal-dielectric films cover a large spectral interval, including the visible and the near- infrared parts of spectrum [6], the $\chi^{(3)}$ for metal clusters remains large outside of the resonance frequency for individual particles, namely, toward the longer wavelength part of the spectrum [4,6]. Because of this, it is plausible

to take as an estimate of $\chi^{(3)}$ in our samples the value $\chi^{(3)} \sim 10^{-7} esu$, for the used $\lambda = 0.8\mu m$ and $\tau = 200 fs$.

The value $\chi^{(3)} \sim 10^{-7} esu$ for the nonlinear susceptibility corresponds to the following nonlinear refraction factor $n_2 \sim 10^{-9} cm^2/W$. Using this value of n_2 we find that the factor Q becomes of the order of one, $Q \sim 1$, as required for supercontinuum generation, at the laser intensity $I \sim 10^{11} W/cm^2$ which is two to three orders of magnitude less that the intensity typically used to obtain the white light generation in media without the surface enhancement [1-3]. The above estimate was obtained when the film thickness, $z \sim 0.1\mu m$, was used for the interaction length. However, for the strong focusing to the spot comparable in size with λ, the light beyond the focus point "propagates" partially along the surface of the films as well, so that the size of the light spot, $\sim 1\mu m$ should be used for the interaction length. Then, the intensity required for the white light generation is estimated as $I \sim 10^{10} W/cm^2$.

In our experiments the lowest intensity required for the continuum generation was $I \sim 10^9 W/cm^2$, in agreement with the above estimations. We attribute this three-order-of-magnitude decrease of the intensity needed for supercontinuum generation to the surface enhancement resulting from the excitation of the collective sp modes of a percolating film.

By varying the intensity of the excitation beam between $I \sim 10^9 W/cm^2$and $I \sim 10^{10} W/cm^2$ we measured an increase of the white light emission. It roughly follows a power law with an exponent of 1.7. Above $I \sim 10^{10} W/cm^2$ optical damage of the film can occur.

To confirm the suggested origin of the continuum generation, we performed similar experiments on a continuous gold film. In these experiments, we did not observe the generation of white light even at the intensities hundred times larger. The breakdown in the air can be also ruled out because the blowing of a neon gas onto the surface of a percolating metal-dielectric film did not change the photoelectric signal produced by the generated white light.

In Fig. 2, we show spectral dependence of the relative intensity for the generated continuum at the laser radiation with $\lambda = 0.8\mu m$ and intensity $I \approx 10^9 W/cm^2$. In our experiments, we detected the continuum, for three different sample concentrations,

in a large spectral range, from approximately 380 nm to 650 nm that correspond to our apparatus cut-offs . In this wide spectral range, the intensity of the generated continuum changes only by relatively small amount, for the percolating sample (55Å). This is in contrast to the observations of spectral continuum in other media, where the magnitude of the generated signal decreases by several orders of magnitude toward the UV and IR parts of the spectrum [1-3]. This relatively flat spectral distribution occurs because the sp eigenmodes of a percolating metal film cover a very large spectral interval that includes the visible and near-infrared parts of the spectrum, leading to the surface-enhanced $\chi^{(3)}$ in this broad spectral interval. The spectral continuum observed for the two other samples (35 and 20 Å), below the percolation threshold, is quite similar but decreases more rapidly in accordance with the predictions. It can also be noted that second harmonic generation (SHG) is visible, around $\lambda = 0.4\mu$, for the 35 and 55 Å The distribution of local SHG signals, outside the film resonance band, was calculated in [4] and predicted to be huge, up to 10^8, for $p = p_c$. But the average enhancement was only a factor 10 due to the destructive interference of the fields generated from different points of the film and large spatial separations of the peaks. Our results are coherent with the theoretical predictions. The detected SHG signal decreases in going from 55 Å to 35 Å samples and disappears for the 20 Å. We plane to probe independently the spatially separated peaks on the percolating sample.

In conclusion, the surface-enhanced $\chi^{(3)}$ of metal semicontinuous films results in spectral continuum generation at lower intensities of the incident beam and is characterized by relatively flat spectral distribution of the generated light.

REFERENCES:

1. R.R. Alfano and S.L. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **24**, 592 (1970).

2. G. Yang and Y.R. Sheng, Opt. Lett. **9,** 510 (1984).

3. J. T. Manassah, M.A. Mustafa, R.R. Alfano, and P.P. Ho, IEEE J. Quantum Electron. **22**4, 197 (1986); P.B. Corkum, C. Rolland, T. Srinivasan-Rao, Phys. Rev. Lett. **57**, 2268 (1986); R. L. Fork, C.V. Shank, C. Hirliman, R. Yen, W.J. Tomlinson, Opt. Lett. **8**, 1 (1983).

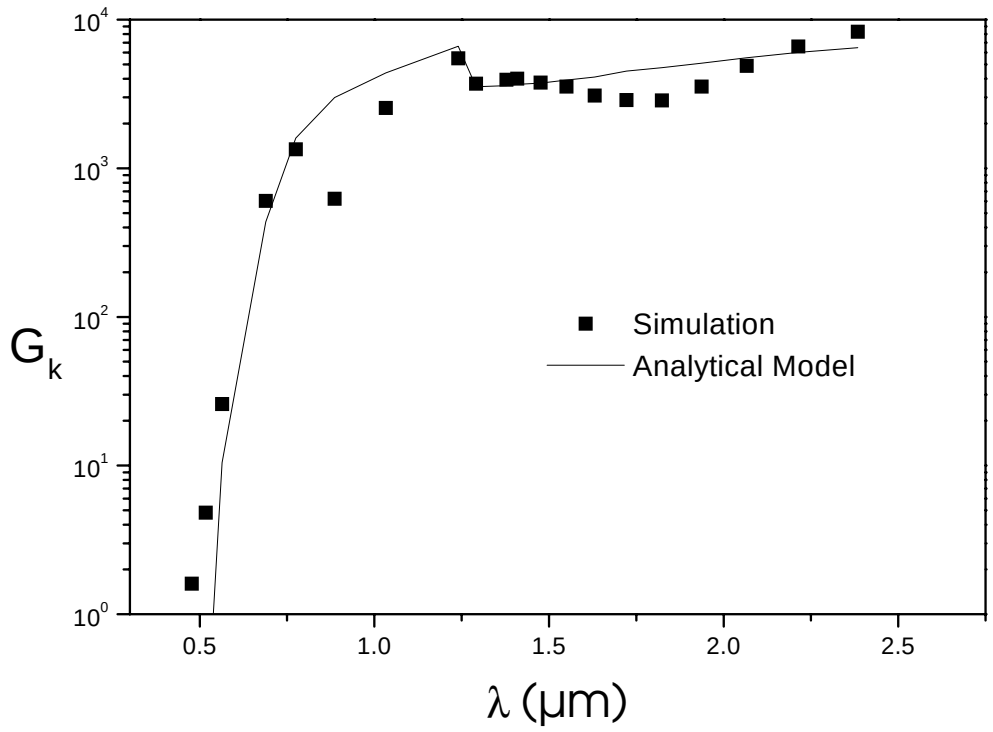


Figure 1: Enhancement of the Kerr optical susceptibility $G_K = \langle |E|^2 E^2 \rangle / (|E_0|^2 E_0^2)$ in a gold-on-glass random film at the percolation threshold, $p = p_c$, as a function of the wavelength. The solid curve and the points are results of the scaling theory and numerical calculations, respectively.

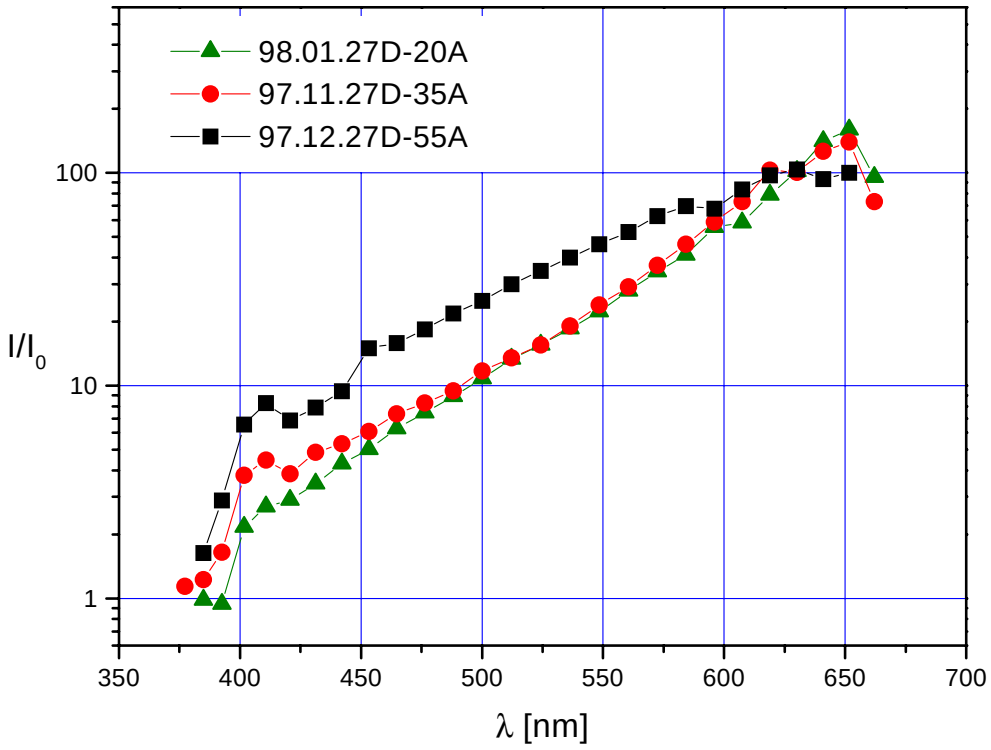


Figure 2: The relative intensities of spectral continuum generated from random gold-on-glass film at the wavelength of the incident light $\lambda = 0.8\mu m$, and the laser pulse intensity $I = 10^9 W/cm^2$ and duration $\tau \approx 200 fs$, respectively. Three different concentrations were used, they are expressed in mass equivalent thickness : black triangle, 20 Å; black circle, 35 Å; black square, 55 Å.

4. V.M. Shalaev and A.K. Sarychev, Phys. Rev. B **20**, 13265 (1998); P. Gadenne, F. Brouers, V.M. Shalaev, A.K. Sarychev, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 68 (1998); F. Brouers, S. Blacher, A.N. Lagarkov, A.K. Sarychev, P. Gadenne, and V.M. Shalaev, Phys. Rev. B **55**, 13234 (1997).

5. S. Gresillon, L. Aigouy, A.C. Boccara, J.C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V.A. Shubin, A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Phys. Rev. Lett.**82**, 4520 (1999).

6. V. M. Shalaev, Phys. Reports **272,** 61 (1996).

7. D J. Bergman and D. Stroud, Solid State Phys. **46**, 14 (1992); D. Stauffer and A. Aharony, Introduction to Percolation Theory (Taylor & Francis, Philadelphia, 1991).

8. P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).

9. S. Gresillon et al., J.Opt. A : Pure Appl. Opt. **1**,178-184 (1999)

10. P. Gadenne, Y. Yagil, and G. Deutscher, J. Appl. Phys. **66**, 3019 (1989); Y. Yagil, P. Gadenne, C. Julien, and G. Deutcher, Phys. Rev. B **46**, 2503 (1992).

11. H.B. Liao, et al., Opt. Lett. **23**, 388 (1998); H.B. Liao, et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 1817 (1998).

Bibliographie

[1] E. H. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philosophical Magazine*, 6:356–362, 1928.

[2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physic Letters*, 40(2):178–180, 1982.

[3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.

[4] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.

[5] Jean-Marie Vigoureux. Microscopie optique à champ proche. *Images pour la physique*, pages 86–93, 1993.

[6] E. A. Ash and G. Nicholls. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *NATURE*, 237:510–512, 1972.

[7] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 44(7):651–653, 1984.

[8] G. A. Massey. Microscopy and pattern generation with scanned evanescent waves. *Applied Optics*, 23(5):658–659, 1984.

[9] D. W. Pohl. *Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM)*, volume 12 of *Advances in optical and electron microscopy*, pages 243–311. Academic Press Limited, 1991.

[10] D. Courjon, K. Sarayeddine, and M. Spajer. Scanning tunneling optical microscopy. *Optics Communications*, 71(1–2):23–28, 1989.

[11] F. de Fornel, J. P. Goudonnet, L. Salomon, and E. Lesniewska. An evanescent field optical microscope. *SPIE Optical storage and scanning technology*, 1139:77–84, 1989.

[12] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell. New form of scanning optical microscopy. *Physical Review B*, 39(1):767–770, 1989.

[13] E. Lesniewska F. De Fornel, L. Salomon, and J. P. Goudonnet. First images obtained in the near infrared spectrum with the photon scanning tunneling microscope. *Optics Communications*, 102:1–5, 1993.

[14] A. Harootunian, E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis. Super-resolution fluorescence near-field scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 49(11):674–676, 1986.

[15] F. Zenhausern, Y. Martin, and H. K. Wickramasinghe. Scanning Interferomatric Aperturless Microscopy: Optical Imaging at 10 Angstrom Resolution. *SCIENCE*, 269:1083–1085, 1995.

[16] N. Garcia and M. Nieto-Vesperinas. Theory for the aperturless near-field optical microscope: image resolution. *Applied Physics Letters*, 66(25):3399–3400, 1995.

[17] R. Bachelot, P. Gleyzes, and A. C. Boccara. Near-field optical microscope based on local perturbation of diffraction spot. *Optics Letters*, 20(18):1924–1926, 1995.

[18] A. Lahrech, R. Bachelot, P. Gleyzes, and A. C. Boccara. Infrared-reflection-mode near-field microscopy using an apertureless probe with a resolution of $\lambda/600$. *Optics Letters*, 21(17):1315–1317, 1996.

[19] Yasushi Inouye and Satoshi Kawata. Reflection-mode near-field optical microscope with a metallic probe tip for observing fine structures in semiconductor materials. *Optics Communications*, 134:31–35, 1996.

[20] Tadao Sugiura, Takao Okada, Yasushi Inouye, Osamu Nakamura, and Satoshi Kawata. Gold-bead scanning near-field optical microscope with laser-force position control. *Optics Letters*, 22(22):1663–1665, 1997.

[21] Lars Malmqvist and Hans M. Hertz. Scanned probe optical microscopy using a non intrusive probe. In D. W. Pohl and D. Courjon, editors, *Near-field Optics*, pages 141–146. Kluwer Academic Publishers, 1993.

[22] J. Koglin, U. C. Fischer, and H. Fuchs. Material contrast in scanning near-field optical microscopy at 1-10 nm resolution. *Physical Review B*, 55(12):7977–7984, 1997.

[23] M. Specht, J. D. Perdanig, W. M. Heckl, and T. W. Hänsch. Scanning Plasmon Near-Field Microscope. *Physical Review Letters*, 68(4):476–479, 1992.

[24] Eric Betzig and Robert J. Chichester. Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. *SCIENCE*, 262:1422–1425, 1993.

[25] U. C. Fischer and D. W. Pohl. Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy. *Physical Review Letters*, 62(4):458–461, 1989.

[26] W. E. Moerner, Taras Plakhotnik, Thomas Irngartinger, Urs P. Wild, Dieter W. Pohl, and Bert Hecht. Near-Field Optical Spectroscopy of Individual Molecules in Solids. *Physical Review Letters*, 73(20):2764–2767, 1994.

[27] Michael K. Lewis, Peter Wolanin, Ari Gafni, and Duncan G. Steel. Near-field scanning optical microscopy of single molecules by femtosecond two-photon excitation. *Optics Letters*, 23(14):1111–1113, 1998.

[28] T. J. Silva and S. Schultz. Development of scanned near-field optical microscope for magneto-optic Kerr imaging of magnetic domains with 10nm resolution. In D. W. Pohl and D. Courjon, editors, *Near-field Optics*, pages 263–272. Kluwer Academic Publishers, 1993.

[29] E. Betzig, J. K.Trautman, J. S. Weiner, T. D. Harris, and R. Wolfe. Polarization contrast in near-field scanning optical microscopy. *Applied Optics*, 31(22):4563–4568, 1992.

[30] D. P. Tsai, J. Kovacs, Zhouhang Wang, Martin Moskovits, Vladimir M. Shalaev, J. S. Suh, and R. Botet. Photon Scanning Tunneling Microscopy Images of Optical Excitations of Fractal Metal Colloid Cluster. *Physical Review Letters*, 72(26):4149–4152, 1994.

[31] Renaud Bachelot. *Etude et réalisation d'un microscope optique en champ proche utilisant une sonde sans ouverture.* Thése de doctorat, Université Paris VII, PARIS, 1996.

[32] A. I. Oliva, A. Romero, J. L. Peña, E. Anguiano, and M. Aguilar. Electrochemical preparation of tungsten tips for scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 67(5):1917–1921, 1996.

[33] P. Gleyzes, P. K. Kuo, and A. C. Boccara. Bistable Behaviour of a Vibrating Tip Near a Solid Surface. *Applied Physics Letters*, 58(25):2989–2991, 1991.

[34] V. Féodossiev. *Résistance des matériaux.* MIR, Moscou, 1976.

[35] Fred F. Froehlich and Tom D. Milster. Detection of probe dither motion in near-field scanning optical microscopy. *Applied Optics*, 34(31):7273–7279, 1995.

[36] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics Letters*, 9(5):150–152, 1984.

[37] Toshikuni Kaino. Polymer optical fibers. In Lawrence A. Hornak, editor, *Polymers for lightwave and integrated optics, technology and applications*, Optical engineering, pages 1–38. Marcel Dekker, inc, New York, NY, 1992.

[38] 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: applied physics*, 6:171–178, 1999.

[39] J. C. Canit and J. Badoz. New design of a photoelastic modulator. *Applied Optics*, 22(4):592–594, 1983.

[40] Georges Bruhat. *Electricité*. Cours de physique générale. Masson et Cie, Paris, FRANCE, 1947.

[41] J. J. Bowman, T. B. A. Senior, and P. L. E. Uslenghi. *Electromagnetic and Acoustic Scattering by Simple Shapes*. Hemisphere publishing corporation, Bristol, PA, 1987.

[42] H. Cory, A. C. Boccara, J.-C. Rivoal, and A. Lahrech. Electric field intensity variation in the vicinity of a perfectly conducting conical probe: application to near-field microscopy. *Microwave and Optical Technology Letters*, 18(2):120–124, 1998.

[43] Jon Mathews and R. L. Walker. *Mathematical methods of physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1970.

[44] J. Van Bladel. *Singular electromagnetic field and sources*. The IEEE/OUP Series on Electromagnetic wave theory. IEEE Press, Piscataway, NJ, 1997.

[45] Olivier J. F. Martin and Christian Girard. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. *Applied Physics Letters*, 70(6):705–707, 1997.

[46] Olivier J. F. Martin, Christian Girard, and Alain Dereux. Generalized Field Propagator for Electromagnetic Scattering and Light Confinement. *Physical Review Letters*, 74(4):526–529, 1995.

[47] L. Aigouy, A. Lahrech, S. Grésillon, H. Cory, A. C. Boccara, and J.-C. Rivoal. Polarization effects in aperturless scanning near-field microscopy: an experimental study. *Optics Letters*, 24(4):187–189, 1999.

[48] Lukas Novotny, Randy X. Bian, and X. Sunney Xie. Theory of nanometric Optical Tweezers. *Physical Review Letters*, 79(4):645–648, 1997.

[49] Melvin Lax, William H. Louisell, and William B. McKnight. From Maxwell to paraxial wave optics. *Physical Review A*, 11(4):1365–1370, 1975.

[50] G. P. Agrawal and D. N. Pattanyak. Gaussian beam propagation beyond the paraxial approximation. *Journal of the optical society of America*, 69(4):575–578, 1979.

[51] L. W. Davis. Theory of electromagnetic beams. *Physical Review A*, 19(3):1177–1179, 1979.

[52] R. J. Champeau. *Cours d'électromagnétisme.* Physique, premier cycle scientifique. Université Paris Sud, Orsay, FRANCE, 1991.

[53] Anthony E. Siegman. *Lasers.* University Science Books, Mill Valley, California, 1986.

[54] Lukas Novotny, Erik J. Sánchez, and X. Sunney Xie. Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams. *Ultramicroscopy*, 71:21–29, 1998.

[55] S. Grésillon, H. Cory, J.-C. Rivoal, and A. C. Boccara. Transmission-mode aperturless near-field microscope: optical and magneto-optical studies. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 1(2):178–184, 1999.

[56] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, and L. Novotny. Facts and artifacts in near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 81(6):2492–2498, 1997.

[57] Philippe Gleyzes. *Contribution à l'amélioration de la résolution en microscopie optique : profilométrie différentielle picométrique et imagerie en champ proche.* Thése de doctorat, Université Paris XI, ORSAY, 1993.

[58] Marek W. Kowarz. Homogeneous and evanescent contributions in scalar near-field diffraction. *Applied Optics*, 35(17):3055–3063, 1995.

[59] Réda Laddada. *Réalisation d'un microscope optique en champ proche à sonde sans ouverture : Études expérimentale et théorique du contraste des images optiques.* Thése de doctorat, Université de technologie de Compiègne, Université de technologie de Troyes, 1999.

[60] D. Van Labeke and D. Barchiesi. Probes for scanning tunneling optical microscopy: a theoretical comparison. *Journal of the Optical Society of America A*, 10(10):2193–2201, 1993.

[61] Rémi Carminati and Jean-Jacques Greffet. Equivalence of constant-height and constant-intensity images in scanning near-field optical microscopy. *Optics Letters*, 21(16):1208–1210, 1996.

[62] Henri Poincarré. *Leçons sur la théorie mathématique de la lumière.* Cours de physique mathématique. Georges Carré, éditeur, Paris, FRANCE, 1889.

[63] Arnold Sommerfeld. *Mathematische theorie des Diffraction*, volume 1 of *Gesammelte Schriften.* Friedr. Vieweg und Sohn GmbH, Braunschweig, D, 1968.

[64] Arnold Sommerfeld. *Optics*, volume 4 of *Lectures on theoretical physics.* Academic Press, New York, USA, 1967.

[65] H. Cory, A. C. Boccara, J.-C. Rivoal, and S. Grésillon. Electric field diffraction by a semi-infinite perfectly conducting plane of small thickness: application to near-field microscopy. *prochainement publié dans Microwave and Optical Technology Letters*, 1999.

[66] E. T. Hanson. The shadow of a straight edge. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematic and Physic*, 237:35–65, 1938.

[67] Roger F. Harrington. *Time-harmonic electromagnetic fields.* Electrical and electronic engineering series. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1961.

[68] E. Betzig, J. K.Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, and C.-H. Chang. Near-field magneto-optics and high density data storage. *Applied Physics Letters*, 61(2):142–144, 1992.

[69] V. Kottler, N. Essaidi, N. Ronarch, C. Chappert, and Y. Chen. Dichroic imaging of magnetic domains with a scanning near-field optical microscope. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165(1–3):398–400, 1997.

[70] T. J. Silva, S. Schultz, and Dieter Weller. Scanning near-field optical microscope for the imaging of magnetic domains in optically opaque materials. *Applied Physics Letters*, 65(6):658–660, 1994.

[71] L. Aigouy, S. Grésillon, A. Lahrech, A. C. Boccara, J.-C. Rivoal, V. Mathet, C. Chappert, J. P. Jamet, and J. Ferré. Aperturless scanning near-field magneto-optical microscopy of magnetic multilayers. *Journal of Microscopy*, 194(2–3):295–298, 1999.

[72] Renata Reisfeld. Nanoparticles in amorphous solids and their nonlinear properties. In Baldassare di Bartolo, editor, *Nonlinear spectroscopy of solids, advances and applications*, volume 339 of *NATO ASI Series, Series B: Physics*, pages 491–529. Plenum press, New York, 1994.

[73] Richard Siegel. Les nanomatériaux. *Pour la Science*, 263:58–63, 1997.

[74] Martin Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):783–826, 1985.

[75] M. Quinten, A. Leitner, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg. Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles. *Optics Letters*, 23(17):1331–1333, 1998.

[76] W. Ekardt. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model. *Physical Review B*, 29(4):1558–1564, 1984.

[77] Uwe Kreibig and Peter Zacharias. Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles. *Zeitschrifft fur Physik*, 231:128–143, 1970.

[78] D. M. Wood and N. W. Ashcroft. Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles. *Physical Review B*, 25(10):6255–6273, 1982.

[79] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, and M. Broyer. Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm. *Physical Review B*, 57(3):1963–1970, 1998.

[80] B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Femtosecond decay time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles. *Applied Physics B*, 64:269–272, 1997.

[81] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. Surface plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Physical Review Letters*, 80(19):4249–4252, 1998.

[82] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24):18178–18188, 1993.

[83] P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuaillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, and J. Lerme. From free cluster to cluster-assembled materials. *Journal of Modern Physics B*, 9(4–5):339–397, 1995.

[84] John Lambe and S. L. McCarthy. Light Emission from Electron Tunneling. *Physical Review Letters*, 37(14):923–925, 1976.

[85] G. T. Boyd, Th. Rasing, J. R. R. Leite, and Y. R. Shen. Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semi-metals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. *Physical Review B*, 30(2):519–526, 1984.

[86] P. Gadenne, Y. Yagil, and G. Deutscher. Transmittance and reflectance *in situ* measurements of semicontinuous gold films during deposition. *Journal of Applied Physics*, 66(7):3019–3025, 1989.

[87] R. F. Voss, R. B. Laibowitz, and E. I. Allessandrini. Fractal (Scaling) Clusters in Thin Gold Films near the percolation Threshold. *Physical Review Letters*, 49(19):1441–1444, 1982.

[88] Yuval Gefen, Amnon Aharony, Benoit B. Mandelbrot, and Scott Kirkpatrick. Solvable Fractal Family, and Its Possible Relation to the Backbone at Percolation. *Physical Review Letters*, 47(25):1771–1774, 1981.

[89] Yuval Gefen, Amnon Aharony, and Shlomo Alexander. Anomalous Diffusion on Percolating Clusters. *Physical Review Letters*, 50(1):77–80, 1983.

[90] R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, and B. Abeles. Optical Properties of Granular Silver and Gold Films. *Physical Review B*, 8(8):3689–3701, 1973.

[91] D. M. Grannan, J. C. Garland, and D. B. Tanner. Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold. *Physical Review Letters*, 46(5):375–378, 1981.

[92] David J. Bergman and Yoseph Imry. Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Material. *Physical Review Letters*, 39(19):1222–1225, 1977.

[93] J. P. Marton. Optical Properties of Island Films of Metals at Long Wavelengths. *Journal of Applied Physics*, 40(13):5383–5386, 1969.

[94] Y. Yagil and G. Deutscher. Scaling and renormalization in transmittance of thin metal films near the percolation threshold. *Applied Physic Letters*, 52(5):373–374, 1988.

[95] Y. Yagil, M. Yosefin, D. J. Bergman, G. Deutscher, and P. Gadenne. Scaling theory for the optical properties of semicontinuous metal films. *Physical Review B*, 43(13):11342–11352, 1991.

[96] David J. Bergman and David Stroud. Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media. *Solid State Physics*, 46:147–269, 1992.

[97] S. Grésillon, L. Aigouy, A.C. Boccara, J.C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films. *Physical Review Letters*, 82(22):4520–4523, 1999.

[98] F. Abelès. Optical properties of metals. In F. Abelès, editor, *Optical properties of solids*, chapter 3, pages 93–162. North-Holland publishing company, NL, 1972.

[99] J. M. Ziman. *Principles of the theory of solids.* Cambridge University Press, London, G-B, 1969.

[100] F. Brouers, S. Blacher, A. N. Lagarkov, Andrey K. Sarichev, Patrice Gadenne, and Vladimir M. Shalaev. Theory of giant Raman scattering from semicontinuous metal films. *Physical Review B*, 55(19):13234–13245, 1997.

[101] Vladimir M. Shalaev and Andrey K. Sarichev. Nonlinear optics of random metal-dielectric films. *Physical Review B*, 57(20):13265–13288, 1998.

[102] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109(5):1492–1505, 1958.

[103] Konstantin Efetov. *Supersymmetry in Disorder and Chaos.* Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1997.

[104] Philip W. Anderson. The question of classical localization A theory of white paint. *Philosophical Magazine B*, 52(3):505–509, 1985.

[105] K. Arya, Z. B. Su, and Joseph L. Birman. Localization of the Surface Plasmon Polariton Caused by Random Roughness and its Role in Surface-Enhanced Optical Phenomena. *Physical Review Letters*, 54(14):1559–1562, 1985.

[106] B. Kramer and A. MacKinnon. Localization: theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, 56(12):1469–1564, 1993.

[107] Yoad Yagil, Patrice Gadenne, Christian Julien, and Guy Deutscher. Optical properties of thin semicontinuous gold films over a wavelength range of 2.5 to 500 μm. *Physical Review B*, 46(4):2503–2511, 1992.

[108] Sergey N. Bozhelvolnyi, Vadim A. Markel, Victor Coello, W. Kim, and Vladimir M. Shalaev. Direct observation of localized dipolar excitations on rough nanostructured surfaces. *Physical Review B*, 58(17):11441–11148, 1998.

[109] K. Arya, Z. B. Su, and Joseph L. Birman. Anderson Localization of Electromagnetic Waves in a Dielectric Medium of Randomly Distributed Metal Particles. *Physical Review Letters*, 57(21):2725–2728, 1986.

[110] Sergey I. Bozhelvolnyi, Brian Vohnsen, Igor I. Smolyaninov, and Anatoly V. Zayats. Direct observation of surface polariton localization caused by surface roughness. *Optics Communications*, 117:417–423, 1995.

[111] Peng Zhang, Tom L. Haslett, Constantine Douketis, and Martin Moskovits. Mode localization in self-affine fractal interfaces observed by near-field microscopy. *Physical Review B*, 57(24):15513–15518, 1998.

[112] H. C. Van de Hulst. *Light scattering by small particles.* Dover Publication, New-York, USA, 1981.