



HAL
open science

Exaltation et confinement du champ optique

Aude L. L. Lereu

► **To cite this version:**

Aude L. L. Lereu. Exaltation et confinement du champ optique. Optique [physics.optics]. Aix-Marseille Université, 2021. tel-03357365

HAL Id: tel-03357365

<https://hal.science/tel-03357365>

Submitted on 28 Sep 2021

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

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

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

Faculté des Sciences

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : Photonique

Exaltation et confinement du champ optique

Aude L. LEREU

Soutenu publiquement le 27 Janvier 2021 à Marseille

devant le jury composé de :

F. de Fornel	Directrice de Recherche Emérite au LICB - Dijon	Présidente
MP. Besland	Directrice de Recherche à l'IMN - Nantes	Rapportrice
T. Benyattou	Directeur de Recherche à l'INL - Lyon	Rapporteur
PM. Adam	Professeur au l'UTT - LN2 - Troyes	Rapporteur
L. Escoubas	Professeur à AMU - IM2NP - Marseille	Examineur
S. Enoch	Directeur de Recherche à l'Institut Fresnel - Marseille	Tuteur
A. Charrier	Directrice de Recherche au CINaM - Marseille	Membre invitée

“Chaque science, chaque étude, a son jargon inintelligible, qui semble n’être inventé que pour défendre les approches.”

Voltaire

“The intuitive mind is a sacred gift the rational mind is a faithful servant. We have created a society that honors the servant and has forgotten the gift.”

Einstein

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement tous les membres du jury pour avoir tous répondu positivement malgré un contexte sanitaire compliqué, et pour permettre la finalisation de ce travail. Merci à Frédérique De Fornel d'avoir accepté d'endosser le rôle de présidente de ce jury et merci à Marie-Paule Besland, Taha Benyattou et Pierre-Michel Adam d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteurs. Merci à Ludovic Escoubas d'avoir accepté le rôle d'examineur AMU. Enfin un grand merci à Stefan Enoch, de m'avoir accueillie à l'Institut Fresnel et surtout pour son soutien continu depuis notre rencontre à l'ICFO en 2007 jusqu'à cette HDR et j'espère au-delà.

Je remercie ensuite mes collègues de tous les jours, Fresneliens et CINaMiens, qui m'ont encouragée dans la rédaction de cette HDR à un moment de ma vie où les remises en question étaient très présentes. Plus particulièrement, je remercie Anne Charrier (membre invité du jury), ma copine depuis mon entrée au CNRS, avec qui je partage des supers moments scientifiques et perso, ta franchise est un bonheur pour moi que j'apprécie au quotidien et qui n'a pas de prix dans notre milieu professionnel. Un grand merci à toute l'équipe RCMO (Julien, Fabien, Antonin, Fred, Cihan, Thomas) et à tout le département PIV (Anne, Kheya, Annie, Manu, Didier et Carole, Domi qui n'est pas PIV mais c'est pareil) qui m'offrent un environnement scientifique local serein, constructif et indispensable. Merci à ma confidente Bénédicte Ealet, pour ta présence à une période très difficile de ma vie. Une attention toute particulière aux personnes du RdC de Fresnel qui sont vraiment supers et qui nous facilitent sacrément la vie. Une pensée spéciale bien sûr à Claire et Nadège mes copines de labo, de gym et de soirées, vous êtes super les filles, merci pour nos repas de labo dans la bonne humeur, les fous rires, nos encouragements mutuels dans des mondes qui ne se comprennent pas toujours et merci pour tout le reste.

Je remercie aussi tous mes collègues de la section 08 du CoNRS pour leurs encouragements à préparer ! passer ! soutenir !... cette HDR et pour les longues réunions passées dans la bonne humeur suivies de soirées Mojito inoubliables. J'ai fait des rencontres humainement importantes pour moi dans ce comité. Petit clin d'oeil à l'équipe

des repas du soir sur Paris ; Marie-Paule, Philippe, Nathalie R., Catherine Bru, (Judikael, Frédéric et Christophe qui nous ont abandonné en cours de route) pour nos découvertes de restos, nos discussions diverses mais aussi leurs encouragements et le partage d'expériences. Enfin, spéciale dédicace et grand merci à ma copine, ma grande soeur de science, ma colloc d'hôtels et de resto parisiens... Marie-Paule avec qui je partage tellement de similitudes que tout le comité pensait qu'on se connaissait depuis des années. Tes conseils et ton soutien ont été et sont précieux pour moi.

Au cours de mes années en recherche, commençant par le stage de Master et la thèse, en passant par les post-doc puis mon entrée au CNRS en tant que chargée de recherche, j'ai eu la chance de côtoyer plein d'autres personnes (scientifiques ou pas) qui ont toutes, à leur manière, contribué à l'accomplissement de mes travaux. Je vous remercie toutes et tous très chaleureusement. Je commencerais par la personne qui est présente pour moi depuis le début de ma carrière, mon ami Ali Passian avec qui je travaille depuis toujours. J'ai trouvé avec toi un allié et un confident indispensable pour évoluer sereinement dans ce milieu concurrentiel. Merci pour toutes ces années de science, de manipes, de coups de gueule et de fous rire aussi. Merci à Capou, Ale, Cyril, Delphine, Guigui, Dave, Turbo Francky, MartiMika, Davy, pour votre amitié, nos discussions scientifiques ou pas. Les cafés fresneliens m'ont permis de vous rencontrer en plus de mon Seb et ça n'a pas de prix. Merci à tous les ORNLIens, les UTKtistes, les ICFOniens, les Fresneliens, les ICBtistes, les CINaMiens que je ne cite pas mais que j'ai eu la chance de croiser.

Enfin, "remercier" est un mot bien trop faible pour qualifier la présence constante, la bienveillance, le soutien incessant et la confiance toujours intacte de mon mari, mes parents, et mes soeurs qui sont mes plus grands fans et qui m'apportent la stabilité dont tout chercheur a besoin pour s'épanouir. Vous êtes les personnes les plus importantes dans ma vie et celles dont je suis la plus fière. Merci à tous, vous êtes mes piliers et ma force. Après la relecture de la thèse par mes parents et mes soeurs non spécialistes, Seb a pris le relais pour relire cette HDR, du coup toute la famille a pu s'imprégner de mon "nanomonde" sans jugement et avec beaucoup de bienveillance. Cette HDR est aussi la vôtre.

Bien sûr mes accomplissements scientifiques sont pour moi très importants, mais je ne vous cache pas que ma plus belle réussite reste la naissance de mon fils Nathan qui est à mon sens le vrai accomplissement d'une vie. Je lui dédie cette HDR. Il est la preuve vivante que la détermination et la persévérance peuvent surmonter bien des

obstacles surtout si la science leurs donne un petit coup de pouce.

Merci mon Ange bleu.

Merci à tous.

“L’important dans la vie, ce n’est point le triomphe, mais le combat. L’essentiel n’est pas d’avoir vaincu, mais de s’être bien battu.”

Pierre de Coubertin

Pour mon fils Nathan, mon mari et toute notre famille...

Table des matières

Remerciements	ii
Table des figures	xii
1 Préambule	2
2 Résonances plasmoniques et thermoplasmoniques	9
2.1 Etat de l'art et concept	9
2.2 Modulation plasmonique	11
2.3 Effet Marangoni	19
2.4 Conclusion	22
2.5 Annexes	23
3 Exaltations optiques géantes	49
3.1 Etat de l'art et concept	49
3.2 Application capteur	54
3.3 Application en microscopie	59
3.4 Conclusion	61
3.5 Annexes	62
4 Microscopie optique en champ proche	88
4.1 Préambule	88
4.2 Applications aux résonances optiques	90
4.3 Applications en imagerie biologique	94
4.4 Conclusion	103
4.5 Annexes	104
5 Perspectives	127
5.1 La microscopie e-TIRFM	127
5.2 La nanométrie des plantes	129
5.3 Vers une plateforme de champ proche optique flexible	131

6	Curriculum vitae	134
6.1	Domaines d'expertises	134
6.2	Formation	134
6.3	Expériences professionnelles	135
6.4	Encadrements	135
6.5	Financements	136
6.6	Expertises et activités d'intérêts collectifs	137
6.7	Diffusion de la culture scientifique	138
6.8	Production scientifique	139
	Bibliographie	159

Table des figures

1.1	Récapitulatif des concepts détaillés dans les chapitres suivant pour étudier, gérer et utiliser l'exaltation et le confinement du champ optique.	6
2.1	Schéma général de modulation assistée par plasmon de surface avec un signal porteur et un modulateur agissant sur le porteur.	12
2.2	Couplage assisté par plasmons de surface (SPAC) : les différents canaux (Ch.) de modulation (\mathcal{M}) envisagés en fonction des paramètres d'excitation (longueurs d'onde λ , amplitude A , polarisation P et fréquence F) des SPs. Dans notre schéma, le film d'or utilisé est optimisé pour le faisceau laser pompe (λ_{pump} , A_{pump} , P_{pump} et F_{pump}) de puissance de sortie variable et intense (jusqu'à 5W). Différents faisceaux sondes (notamment un laser HeCd de 20 mW et un Ar ⁺ de 100mW de puissance de sortie) ont été utilisés afin de faire varier les paramètres sondes (λ_{probe} , A_{probe} et P_{probe}).	13
2.3	Couplage électro-optique (a) versus opto-électronique (b). Des lignes d'or, assez larges pour être considérées comme film uniforme, sont préférées dans ce schéma pour contrôler le confinement des électrons dans les régions plasmoniques. (a) illustre la modulation d'un courant par un plasmon de surface avec le faisceau laser incident, modulé en amplitude, pour établir et moduler le SP. Cette modulation est ensuite transmise au flux d'électrons traversant les lignes d'or. Le faisceau peut-être scanné à volonté pour affecter la ligne sous tension de choix. (b) représente le processus inverse donc la modulation d'un SP par un réseau de courants transportés par les lignes d'or sous tension avec des différences de potentiel variable δV . Le faisceau réfléchi résultant est alors modifié par le réseau de courants avec une étape de focalisation puis de diffraction comme au cours de SPAC.	15

- 2.4 Configurations expérimentales utilisées pour mettre en évidence les effets thermiques induits sur l'expansion du film métallique (a-c) et sur la résonance plasmonique (d-f). (a-c) Le SP_{pump} est établi et un deuxième faisceau laser vient sonder la région plasmonique et évaluer l'expansion du film en fonction de la fréquence (b) et de la puissance (c) du faisceau pompe incident. (d-f) Un radiateur est approché de la région plasmonique et on fait une mesure en fonction de l'angle d'incidence θ_i pour obtenir les courbes d'absorption en fonction de la température (e). Dans la figure (f), la source monochromatique et le détecteur PSD utilisés pour (e) sont remplacés par une source blanche et une caméra CCD pour observer la ligne noire résultant de l'absorption plasmonique pour différentes températures ($T_1=150^\circ\text{C}$ et $T_2=170^\circ\text{C}$). 17
- 2.5 Détermination numérique de la distribution de températures transitoire $T(x,y,t)$ pour les îlots non recuits et sans substrat. Les distributions de températures sont obtenues à différents moments $t=0.1$ ns (a) et $t=15$ ns (b) après avoir imposé la condition initiale de $T(x,y,0) = 300$ K et appliqué la condition limite de $T(x_{ci},y_{ci},t) = 320$ K au niveau de l'îlot central (ci). . . 19
- 2.6 Manipulation de microgouttes par effet thermoplasmonique. (a) Le schéma indique le gradient de température établi par l'excitation plasmonique qui est ensuite balayé pour effectuer les opérations de microfluidiques sur les microgouttes. Les images (a_i - c_i) montrent des opérations de division, de transport et de mélange. (c) La composante de vitesse s'établit dans la direction opposée aux gradients thermique ΔT et de pression ΔP . La vitesse maximale de la microgoutte est estimée à $100 \mu \text{ m.s}^{-1}$. . . 21
- 3.1 Schéma général des MDR composés par une alternance de deux matériaux de haut et bas indices de réfraction. (a) Cartographie des indices et des épaisseurs d'un MDR optimisé pour une illumination à 633 nm, incidente à 45° et polarisée TE. (b) Distribution du champ à l'intérieur de l'empilement et à l'interface libre montrant une exaltation attendue autour de 1400 dans le cas idéal d'une onde plane. En considérant la divergence angulaire du faisceau à 0.5 mrad, on s'attend à une exaltation diminuée de près de 55% (donc une exaltation de 650). De plus avec une largeur spectrale de 0.1 nm l'exaltation diminue d'environ 30% qui amène à une exaltation finale mesurable de 450. J'ai caractérisé ce composant en champ proche optique et mesuré une exaltation de 300 (Voir annexe CH3. 3) montrant un bon accord théorique et expérimental aux tolérances géométriques près (Voir annexe CH3. 1). 52

- 3.2 Comparaison entre les résonances MDR et SPR. (a) illustre les largeurs angulaires dans les deux cas avec une largeur angulaire à mi-hauteur de 0.7° pour les SPs contre 0.004° pour les MDRs optimisés pour obtenir une exaltation de 10^4 . Dans l'encart, la CMO-Couche Mince Optique représente soit une couche d'or de 30 nm soit un empilement multi-diélectrique de neuf couches alternées de SiO_2 et de Ta_2O_5 . (b)-(e) donnent la distribution du champ dans l'empilement pour le cas du SP sous une illumination polarisée TM (b) et polarisée TE (c) et pour le cas du MDR sous une illumination polarisée TE (d) et TM (e). On constate une exaltation proche de 50 pour les SPs en TM contre $\approx 10^4$ en TE pour les MDRs et dans les deux cas si on considère la polarisation orthogonale (c) et (e) à celle du cas résonant on observe une perte de l'exaltation. 55
- 3.3 (a) Exemple de réalisation d'empilement MDR sur un prisme. (b) Concept de capteur avec l'évaluation du décalage angulaire en fonction de la variation d'indice de l'environnement. La fonctionnalisation apporte la sélectivité. (c) Figure de mérite (FOM) calculée pour les MDR proposés et comparés à l'état de l'art donné par les BSW et les résonances SP. (d) donne la limite de détection angulaire associée pour les différents systèmes avec un zoom en d_z . (e) donne la limite de détection spectrale pour les MDR montrant une détection de variations d'indices de l'ordre du 10^{-5} sur des mesures en amplitude avec un zoom en e_z 56
- 3.4 (a) Schéma général du capteur. (b-c) Comparaison des résultats théoriques (b_1 - c_1) et expérimentaux (b_2 - c_2) de la distribution spatiale du faisceau réfléchi à la résonance (b_i) et hors résonance (c_i). Chaque pixel correspond à $25 \mu\text{m}^2$. (d) Mesures expérimentales des profils des faisceaux réfléchi sous l'effet d'un changement de l'indice environnant. Dans ce cas, le composant a été optimisé pour un substrat d'indice 1.33 simulant un environnement d'eau. Les données de base (A) représentent donc la réponse du composant à de l'eau pure. On introduit ensuite quelques μL d'analytes (ici du NaCl-eau à 1%) correspondant à une variation de l'indice de réfraction de 6.10^{-5} puis de $1.2.10^{-4}$ en ajoutant à nouveau quelques μL de l'analyte. 58
- 3.5 (a) Schéma de la configuration e-TIRFM avec des résultats préliminaires en microscopie e-TIRF obtenus sur une bicouche lipidique marquée. Un facteur de 10 sur l'intensité de fluorescence est mis en évidence en (b). (c) Aspect des cellules après adhérence sur un e-substrat (à gauche) par rapport à une lamelle de verre (à droite). 60

4.1	Moments clé dans le développement du SNOM	89
4.2	(a) Arrangement expérimental et cartographies champ proche associées à une onde stationnaire plasmonique résultant de l'interférence entre deux SPs de vecteurs d'onde contre-propagatifs à l'interface d'un film mince d'or en configuration de Kretschmann. Les interférences mesurées sont inférieures à 300 nm pour une illumination à $\lambda=632.8$ nm (soit inférieure à $\lambda/2$). Ces interférences ont été imagées sur des régions allant de $1 \times 1 \mu m^2$ à $10 \times 10 \mu m^2$. (b) Arrangement expérimental pour imager simultanément le SP à l'interface libre et le SP enterré à l'interface verre-métal en configuration de Kretschmann. L'excitation des SPs se fait alors par une marche d'or dont la régularité topographique doit être contrôlée à quelques nm. Λ_1 et Λ_2 sont les périodes associées aux interférences entre l'onde incidente et les ondes plasmoniques, aux interfaces métal-air et métal-verre respectivement. Λ_3 est associée aux interférences entre les deux ondes plasmoniques et Λ_4 entre l'onde incidente et l'onde rétro-réfléchi à l'interface prisme-air. Dans ces exemples, la pointe sert à la collection du signal donc comme nano-détecteur et nous sommes en configuration dit de PSTM.	92
4.3	Courbes de rétraction $I(z)$ - intensité I en fonction de la distance pointe-échantillon z sur un film mince d'or supportant des SPs (a) et sur un empilement multi-diélectrique résonant (b) en configuration de Kretschmann. Dans les deux cas, on observe la décroissance exponentielle dont on peut extraire le facteur d'exaltation du champ par rapport à un prisme de verre non-recouvert ainsi qu'à la profondeur de pénétration du champ. L'encart en (a) illustre l'arrangement expérimental.	94

- 4.4 (a) Configuration SNOM à ouverture sur des molécules uniques. (a) Cette sonde illumine localement l'échantillon de molécules uniques. Le signal fluorescent est ensuite collecté à travers un objectif d'ouverture numérique élevée ($NA=1.3$) puis envoyé vers deux photodiodes à avalanche (APD) collectant les deux polarisations croisées. Encart : Image par microscopie électronique d'une sonde à ouverture. Sur cette cartographie, les deux signaux APD sont superposés, et chaque couleur correspond à un état de polarisation des molécules. Une résolution autour de 100 nm limitée par la taille de l'ouverture de la pointe est alors obtenue. (b) Configuration SNOM avec le concept de "tip-on-aperture". On observe la même matrice de molécules uniques en utilisant une sonde à ouverture couplée à une nanoantenne monopôle positionnée à son extrémité. Ce concept de tip-on-aperture permet alors d'améliorer la résolution par un facteur 3 à 4 avec des détails de l'ordre de 20-30 nm. 98
- 4.5 (a) Fibre optique de diamètre $125 \mu m$ étirée mécaniquement à 50 nm sur une longueur d'environ $500 \mu m$. (b) Images MEB du dépôt d'aluminium par pulvérisation suivi du fraisage par faisceau d'ions. (c) Image MEB d'antennes de tungstène déposées par faisceau d'ions en extrémité de fibres métallisées. 99
- 4.6 Cartographies s-SNOM de la paroi cellulaire de bois avec la topographie (a), l'amplitude du signal optique réfléchi (b) et les spectres en absorption associés (c) le long de la ligne noire indiquée en (a) et (b). Cette étude est réalisée dans une partie de région spectrale correspondant à l'empreinte spectrale de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine avec une signature spécifique entre $900-1400 \text{ cm}^{-1}$. On observe les pics spécifiques de la cellulose à 1043 et 1060 cm^{-1} , de la cellulose et l'hémicellulose à 1082 , 1156 cm^{-1} et de la lignine à 1260 cm^{-1} 102

Chapitre 1

Préambule

J'ai depuis toujours été intéressée et attirée par les sciences et surtout la physique. Mon parcours en recherche a débuté depuis que j'ai foulé le sol américain en Février 2002 pour mon stage de Master sur les plasmons de surface (SPs) imagés par microscopie optique à effet tunnel (i.e. Photon scanning tunneling microscope (PSTM)). J'ai réalisé ce stage dans le laboratoire berceau des SPs et du PSTM. Imaginez l'excitation d'une jeune étudiante arrivant dans l'un des plus grands laboratoires américains qui a accueilli entre autre Albert Einstein son idole de toujours, mais aussi les Drs. Otto, Raether, Arakawa, Warmack, Ferrell... et le Dr. Ritchie, parrain des plasmons de surface, comme on le nommait au département. Alors lorsque mes superviseurs américains m'ont proposée de revenir pour effectuer ma thèse dans ce même laboratoire, mon rêve devenait réalité.

J'ai donc intégré l'équipe des Drs. T. Thundat et T. Ferrell pour effectuer ma thèse intitulée "Couplages assistés par plasmons de surface" à l'Oak Ridge National Laboratory, approfondissant ainsi les domaines abordés pendant mon Master. Le but était d'arriver à faire de la modulation optique par l'intermédiaire des SPs pour les télécommunications. Nous avons ainsi montré la capacité de moduler un SPs par un autre et donc transmettre une information à l'échelle nanométrique grâce aux couplages plasmoniques. Cependant les fréquences de modulation accessibles par l'observation étaient limitées à quelques dizaines de kilo-hertz, malgré les prédictions visant des fréquences beaucoup plus fortes de quelques GigaHz par l'utilisation des SPs. Mes recherches expérimentales ont ainsi conduit à l'observation d'un nouveau phénomène que nous avons qualifié d'effet *thermoplasmonique* et qui constitue maintenant un domaine important de la plasmonique. Je détaillerai ces travaux dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, mais, le procédé observé résulte des effets thermiques induits dans le film mince d'or supportant l'excitation de SPs et impliquant des phénomènes de modulation lents [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. La deuxième étude réalisée au cours de ma thèse était de faire interférer deux SPs de vecteurs d'onde opposés et d'observer les interférences résultantes grâce à un microscope à sonde locale de type Photon Scanning

Tunneling Microscope [9, 10, 11, 12]. Le but était de réaliser un réseau de diffraction nanométrique. Je discuterai ces travaux dans le chapitre 4 comme application pour illustrer les différentes techniques de microscopies en champ proche optique que j'ai utilisées. Je souhaite aussi reprendre et exploiter ce concept dans le cadre du projet que j'ai initié en microscopie TIRF exaltée (voir chapitre 5).

L'un des nombreux avantages d'effectuer sa thèse dans un laboratoire national aux Etats-unis, en plus de choisir son propre sujet de thèse, est que l'on peut aussi participer à d'autres projets. Donc, en parallèle de mes travaux de thèse j'ai aussi travaillé sur l'effet de Knudsen qui implique des forces de l'ordre du nN à l'échelle nanométrique et plus particulièrement sur l'effet de la température dans le régime de transition [13]. Pour cela nous avons utilisé des microleviers sous environnement gazeux contrôlé pour se placer dans le régime de transition en imposant la pression constante. Nous avons alors mis en évidence la dépendance linéaire en température des forces de Knudsen dans le régime fluide transitoire.

Pour continuer avec les microleviers, j'ai participé à une étude sur leur réponse dynamique [14, 15] pour mettre en oeuvre de la génération de retards temporels pour des signaux analogiques dans la bande de fréquences du kHz. Et finalement, j'ai aussi été impliquée dans le développement d'un implant à alcool ou drogue basé sur un réseau de quatre leviers. Mon rôle était de rendre spécifique les leviers pour pouvoir détecter les substances. Pour cela, il m'a fallu développer une méthode microfluidique spécifique pour recouvrir un seul côté des leviers de différents polymères ou couples anticorps-antigènes pour obtenir la spécificité. Un implant a finalement été réalisé et testé in vivo [16]. J'ai ainsi couplé les plasmons de surface et leurs effet thermiques induits à l'effet de Marangoni, un mouvement de convection fluide le long d'une interface sous l'effet d'un gradient de tension de surface qui explique entre autre les "larmes de vin" sur le bord d'un verre. J'ai alors montré que l'excitation locale des SPs crée un échauffement local suffisant pour déplacer, diviser, mixer, ou trier des microgouttes d'huile [17, 18, 19, 20]. J'ai pu finaliser ces travaux au cours de mon premier post-doctorat à l'ICFO et deux séjours d'un mois à l'ORNL en 2005-2006 en utilisant cette méthode pour la fonctionnalisation de microleviers sur un seul côté. Je parlerai de cette étude dans le chapitre 2. A noter que cette méthode marque le début d'une thématique maintenant bien répandue : la nanofluidique ou le piégeage plasmonique.

Ces trois années m'ont énormément enrichie et m'ont conduite, après un entretien en Hollande, à l'ICFO en Espagne dans le groupe du Prof. Niek van Hulst pour travailler sur la microscopie en champ proche optique couplée à l'optique de fluorescence.

J'ai commencé par travailler sur la conception et la fabrication de nouvelles pointes de microscope optique à champ proche basées sur le concept de "tip-on-aperture". Je détaillerai ces concepts en chapitre 4. La mise en place de ce projet m'a permis de travailler avec le Dr. Maria Garcia-Parajo, à l'époque responsable du NanoBioEngineering Laboratory au Parc scientifique de Barcelone pour développer le procédé de fabrication de ces pointes spécifiques afin de faire de l'imagerie ultra-résolue sur des cellules vivantes. La seconde étude visait à observer et interpréter le champ local au voisinage de nanostructures métalliques résonantes par microscopies en champ proche et confocal avec détection de molécules uniques [21, 22, 23]. Ces années (2006-2007) marquent le véritable boom des nanoantennes ou antennes optiques et l'ICFO fait partie des leaders du domaine. Nous avons notamment développé et breveté en 2009 une technique pour fabriquer des dispositifs plasmoniques moléculaires avec un contrôle de la localisation des émetteurs à l'échelle nanométrique [23]. Suite à ces travaux j'ai proposé une solution de nanopolariseur à base de réseaux de nano-batônnets, où par analogie aux filtres de Bayer, un pixel résulterait de l'analyse des différentes orientations des nano-batônnets pour accéder potentiellement à l'état de polarisation incident [24]. Je mentionnerai cette étude dans le chapitre 2 et les détails seront donnés dans la référence Ch2. 3 en annexe. A l'ICFO, j'ai acquis de nombreuses compétences en nanofabrication pour la réalisation de nanoantennes métalliques uniques en extrémité de pointe ou en réseaux. Mon expertise en microscopie en champ proche optique s'est aussi élargie en utilisant des modes à illumination par la pointe par opposition à mes travaux de thèse qui se concentraient sur les modes en collection [25, 26]. Certains de mes travaux en lien avec la microscopie optique en champ proche seront repris dans le chapitre 4.

Au cours de ces deux belles années à l'ICFO, j'ai rencontré Stefan Enoch qui m'a permis de revenir en France en passant un an à l'Institut Fresnel dans l'équipe RCMO du Prof. Michel Lequime à Marseille. J'ai ensuite rejoint l'équipe OCP du Dr. Frédéric De Fornel pendant un an à l'ICB à Dijon. En plus de cumuler les candidatures aux CNRS et aux postes de maître de conférence, j'ai continué à approfondir et/ou découvrir des domaines comme les couches minces optiques ou les métamatériaux à Fresnel et les plasmons de surface enterrés, les guides d'onde ... à l'ICB [27, 28]. A l'ICB, nous avons notamment observé expérimentalement pour la première fois le plasmon de surface enterré à l'interface verre/métal en configuration de Kretschmann en utilisant une marche métallique nanométrique pour exciter les SPs aux deux interfaces sans restriction d'angle d'incidence. Ces travaux seront abordés dans le chapitre 4.

Enfin en l'année 2009 me voilà recrutée au CNRS comme chargée de recherche au

CINaM à Marseille, sur un projet de recherche en microscopie en champ proche optique pour la biologie qui a eu l'aval de la section 11 du CoNRS. J'intègre donc le CINaM (directeur C. Henry) au 1^{er} Novembre 2009 en qualité de chargé de recherche stagiaire avec comme directeur de recherche le Professeur Ph. Dumas. Mon projet de recherche de recrutement a pour but d'imager en routine des échantillons biologiques à $\lambda/20$. Dans ce projet je propose ainsi de coupler toutes mes expertises acquises en plasmonique et en microscopie optique en champ proche pour faire de l'imagerie hautement résolue pour la biologie membranaire. J'ai ainsi proposé de développer et adapter de la microscopie optique en champ proche associée à l'exaltation et au confinement du champ au voisinage de nanostructures métalliques (nommées nanoantennes) comme la configuration tip-on-aperture. Ces nanoantennes sont des outils photoniques intéressants mais qui dépendent de nombreux paramètres extérieurs (illuminations, géométrie, composition, environnement...). Avec ce projet je souhaitais les étudier individuellement pour ensuite les optimiser en fonction du système biologique à étudier. À l'aide de ce SNOM exalté, je pense pouvoir résoudre des détails d'au moins 15 à 20 nm indispensable pour observer les assemblages et les fonctions de membranes cellulaires ainsi que les composants de la membrane lipidique. Je travaille alors avec le Prof. Ph. Dumas avec qui je co-dirige la thèse de Roland Roche entre 2010 et 2014. Arrivée au CINaM, le calvaire des ANR et autres demandes de financements a commencé et avec lui quelques soucis de santé. J'ai obtenu un certain nombre de soutiens financiers pour commencer à développer mon projet de recrutement mais ne couvrant pas l'achat d'un microscope optique en champ proche même basique. Je me suis donc attelée au développement long et fastidieux d'un tel microscope. En parallèle j'ai établi deux protocoles d'élaboration de nouvelles sondes champ proche à base de nanoantennes ; l'un similaire au protocole que j'ai développé à l'ICFO (étirement d'une fibre, métallisation, usinage par FIB) et l'autre par les expertises présentes au CINaM en croissance de nanofils métalliques sur divers substrats. Je reparlerais de ces protocoles dans le chapitre 4. Dans le même temps, nous avons obtenu une bourse de thèse pour développer un microscope à potentiel de surfaces (KPFM - Kelvin probe force microscope) sous illumination pour étudier des couches actives polymériques de cellules photovoltaïques organiques [29].

La méthode KPFM est sensible aux variations locales des fonctions de travail des matériaux scannés par une pointe conductrice. Cette pointe possède une certaine fonction de travail (Φ_{Pointe}). L'échantillon possède lui aussi une fonction de travail ($\Phi_{Echantillon}$). Initialement, les deux matériaux n'interagissent pas, mais lorsqu'ils entrent en contact, il y a transfert de charges du matériau dont la fonction de travail est la plus faible vers le deuxième pour aligner les niveaux de Fermi. On observe alors l'apparition d'un

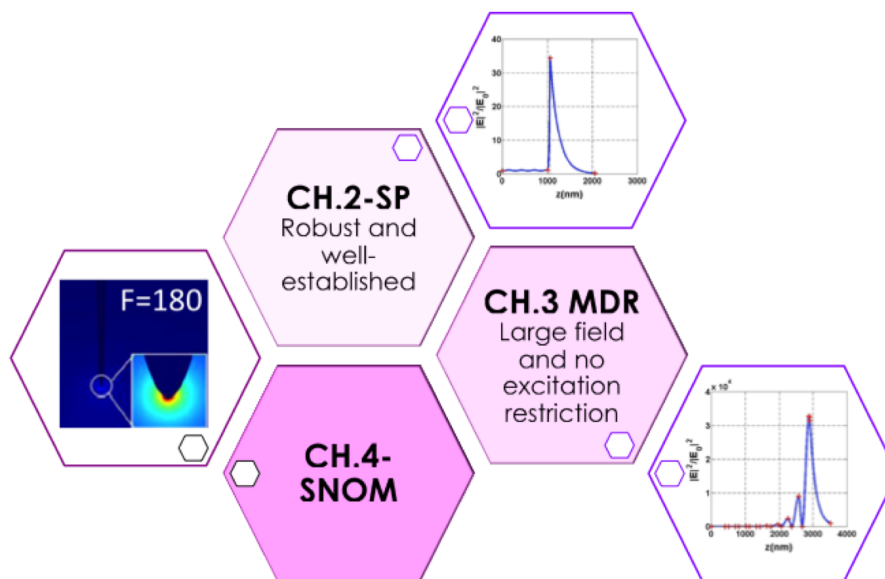


FIGURE 1.1 – Récapitulatif des concepts détaillés dans les chapitres suivants pour étudier, gérer et utiliser l'exaltation et le confinement du champ optique.

champ électrique entre les deux composants que l'on peut évaluer en KPFM. Nous avons pu ainsi étudier les mécanismes de recombinaisons des charges et/ou reconnaître la répartition spatiale des différentes phases "chimiques" dans la couche active d'une cellule photovoltaïques organiques composées de 2 matériaux : le P3HT biphasique (amorphe et fibrillaire) et le PCBM. Le P3HT étant donneur d'électrons, il possède donc le potentiel le plus faible [29]. Nous avons alors adapté le microscope optique que je développais pour l'utiliser comme plateforme KPFM sous illumination. Au cours de ces trois années, j'ai donc élargi mes connaissances acquises en microscopie optique en champ proche vers les microscopies à sondes locales en général mais aussi et surtout sur la recherche en France ... Au CINaM, j'ai fait de belles rencontres qui se sont développées au cours des années et qui perdurent. J'ai aussi pu poursuivre mes études en thermoplasmonique notamment en couplant thermoplasmonique et nano-objets ainsi que finaliser mon développement de nanopolariseur proposé en 2009-2010 et mentionné ci-dessus [24]. En 2012, je suis contactée par l'équipe CONCEPT de l'Institut Fresnel pour réaliser des caractérisations en champ proche de composants tout-diélectriques hautement résonants [30].

Suite à cette étude et en discussion avec Stefan, DU de l'Institut Fresnel, Claude Henry, DU du CINaM à l'époque et Claude Amra, responsable de l'équipe CONCEPT, je rejoins en 2013 l'équipe CONCEPT à l'Institut Fresnel pour revenir vers mon expertise ; i.e. l'exaltation et le confinement du champ optique, et me rapprocher de ma

communauté scientifique (Changement de section de la 11 à la 08 au CNRS). Je travaille dès lors sur un sujet initié par l'équipe en collaboration avec l'équipe RCMO sur les exaltations géantes du champ optique soutenues par des empilements diélectriques résonants. Ces travaux seront détaillés dans le chapitre 3 mais nous avons pu mettre en évidence des exaltations fortes à l'interface libre de ces composants diélectriques multicouches et nous avons montré son utilité pour aller vers des capteurs ultra-sensibles [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

Pour résumer, je vais vous présenter mes travaux en plasmonique en chapitre 2, puis sur les résonances dans les empilements de couches minces en chapitre 3 pour finir avec le chapitre 4 sur mes travaux en microscopie optique en champ proche. Les concepts abordés sont résumés dans la figure 1.1. Enfin mes perspectives de recherche, détaillées en chapitre 5, sont évidemment liées à mon parcours et aux différentes collaborations que j'ai établies. Je souhaite poursuivre, entre autres, trois directions de recherche :

- l'étude des exaltations géantes dans les empilements multi-diélectriques résonants pour des applications de capteur en collaboration avec l'équipe CONCEPT et l'équipe RCMO, et le soutien du groupe PSA,
- l'étude des exaltations géantes dans les empilements multi-diélectriques résonants en microscopie de fluorescence pour l'imagerie d'évènements à la membrane plasmique tels que le bourgeonnement viral en collaboration avec l'équipe RCMO et l'équipe MDVA de l'IRIM à Montpellier,
- l'étude de la morphogénèse des plantes à l'échelle nanométrique par microscopies à sonde locale en collaboration avec le CINaM et l'ORNL.

Cette dernière thématique peut paraître éloignée de mon parcours mais dès mon entrée au CNRS, mon projet porte sur le développement de microscopie en champ proche pour la biologie et plus concrètement en 2011, [37, 38] je me suis intéressée à l'apport de la nanométrie en biologie et notamment en biologie végétale. Depuis 2016 ce projet se développe avec le soutien financier de l'AMIDEX [39, 40, 41]. Je préciserai ce projet en chapitres 4 et 5.

Chapitre 2

Résonances plasmoniques et thermoplasmoniques

Dans ce chapitre, je résume mes travaux basés sur les effets thermiques induits par les résonances plasmoniques ; qu'ils utilisent les plasmons de surface à une interface métal/air ou au voisinage d'une nanoparticule métallique (voir références 1 et 2 jointes ci-dessous). Je donnerai un état de l'art au moment de mes travaux et les concepts introduits avant d'aller vers les applications abordées. A noter que mes travaux en plasmonique dans des réseaux d'antennes optiques, n'utilisant pas les effets thermiques, ne seront pas détaillés ici. Ils seront brièvement repris comme exemple dans le chapitre 4 et sont résumés dans la référence 3 jointe ci-après.

2.1 Etat de l'art et concept

Les plasmons ou "plasma oscillations" sont apparus au début des années 50 avec l'hypothèse de Bohm et Pines [42] considérant un métal comme un plasma quantique formé d'ions fixes et d'électrons de conduction libres. Cette description collective est alors confirmée expérimentalement par Blackstock et al [43] en observant des pertes d'énergies discrètes lorsqu'un faisceau d'électrons traverse une feuille mince métallique. Dans cette étude, ils ont bombardé des feuilles d'Aluminium, de Magnésium et de Cuivre d'épaisseurs variables à l'aide de faisceaux d'électrons de différentes énergies. Puis en 1957, Ritchie [44] introduit le concept de "plasmon de surface," en associant un quantum aux oscillations des charges de surface observées. Ainsi les électrons de conduction d'un métal sont considérés en première approximation comme quasi-libres (c'est à dire que le mouvement d'un électron est indépendant du mouvement d'un autre électron) et formant un gaz d'électrons. C'est ce gaz d'électrons qui confère les propriétés électroniques et optiques aux métaux. Dans un métal, le gaz d'électrons libres peut se mettre à osciller collectivement et longitudinalement de la densité de charge d'un plasmon dont le quantum d'énergie associé est $\hbar\omega_p$ avec ω_p la fréquence plasma.

La théorie de Ritchie sera vérifiée par Powell et Swan [45] par réflexion de faisceaux d'électrons de haute énergie pour simuler une surface métallique idéale pure. Ces mesures en transmission montrent alors une perte d'énergie généralement inférieure aux prédictions. Stern et Ferrell [46] expliqueront ce désaccord par la prise en compte du dépôt d'oxyde à la surface du métal. Ils ont étudié la dépendance de l'épaisseur de la couche d'oxyde, et ont constaté qu'une couche étonnamment mince, de seulement 20 angströms d'épaisseur, peut produire un effet significatif. Il est aussi établi qu'une mesure de la dispersion de la perte d'énergie en fonction de l'angle dans la mesure en transmission permettrait de mesurer l'épaisseur du film d'oxyde. Tous ces travaux utilisent principalement des faisceaux d'électrons. Mais dans la même période, Doyle [47] va coupler les travaux de Ritchie à la théorie de Mie [48, 49], dans le cas de petites particules, et expliquera les couleurs de l'or ou de l'argent dans le visible. C'est ce même principe qui explique aussi la couleur de certains vitraux, ou d'anciens objets recouverts de nanoparticules métalliques. En effet, le couplage photon-plasmons de surface est obtenu directement dans des structures métalliques sub-longueur d'onde, comme des réseaux, des nanoparticules voire la rugosité en surface [47, 49]. Mais rappelons qu'à cette période, la nanofabrication en est à son balbutiement et les réseaux de nanoantennes, fabriqués de façon contrôlés et largement exploités actuellement, n'existent pas. Les couches planaires métalliques sont alors des objets de choix, et le couplage photon-plasmon de surface se fait indirectement car, pour exciter optiquement les plasmons de surface à une interface métal/diélectrique, il faut :

1. La conservation des moments (i.e. vecteurs d'onde) entre les photons incidents et le plasmon de surface,
2. La conservation des énergies (i.e. fréquences),
3. Le champ électrique contenu dans le plan d'incidence donc une onde incidente excitatrice polarisée p.

Sont alors introduites les fameuses configurations d'Otto [50] et de Kretschmann [51] mondialement connues et utilisées de nos jours. Elles marquent le début et la démocratisation des plasmons de surface. Fin des années 80, de nombreux articles reprennent et approfondissent ce concept [52, 53, 54, 55, 56, 57], et bien que l'on sache que l'excitation plasmonique soit associée à un processus d'absorption, les aspects thermiques ne sont que peu considérés et généralement ils sont dit néfastes. Ainsi en 2004, nous introduisons, pour la première fois, le concept de *thermoplasmonique* utilisant les effets thermiques induits par l'excitation de plasmons de surface pour des applications de modulation [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8] ou de manipulations fluidiques [17, 18, 19, 20] que je vais décrire ci-dessous. Les effets thermiques deviennent alors intéressants et utiles, et

la thermoplasmonique devient un domaine de recherche à part entière [58, 59]. Ce domaine impacte alors la conception de composants photoniques pour faire du contrôle de la lumière par la lumière aux échelles nanométriques [60, 61] et marque le début de la manipulation fluide par la nanophotonique et le piégeage optique [62, 63, 64]. La thermoplasmonique est actuellement largement étudiée pour des traitements localisés photothermiques contre le cancer ou des outils de diagnostic médical [65, 66, 67, 68], ainsi qu'en science des matériaux [69, 70, 71] et en nanophotonique en général.

Dans les prochaines sections, je vais décrire les applications que j'ai étudié pour faire de la modulation optique et de la manipulation microfluidique.

2.2 Modulation plasmonique

La modulation se définit comme un procédé permettant d'agir sur les propriétés d'une onde périodique ; i.e. le signal porteur ; à l'aide d'un signal modulant contenant les informations à transmettre. La modulation est l'essence même du transport d'information qui occupe depuis toujours une grande place dans notre société avec un besoin constant d'améliorer ses performances pour toujours aller plus loin et plus vite [72]. On pense aux Amérindiens qui modulaient le flux de fumée pour communiquer entre eux ou encore aux tours du Moyen Age placées sur des points stratégiques pour transmettre un avertissement, au développement de la télégraphie, de la radio ... pour arriver à nos moyens de télécommunications actuelles. Dans ce contexte, j'ai proposé en 2004, une nouvelle méthode de modulation [1, 2, 3], dans laquelle quatre formes d'énergie différentes peuvent être impliquées : des photons, des plasmons de surface, des phonons, et/ou du courant électrique. Ce couplage est basé sur les propriétés thermo-optiques des films minces métalliques sous l'action de l'excitation plasmonique. Le potentiel d'application pour faire de la modulation optique à faible débit est alors démontré suivant le schéma général donné dans la figure 2.1.

Les premières démonstrations expérimentales, récapitulées figure 2.2, ont concerné notamment le processus de modulation "tout-optique", associé au couplage entre deux (ou plusieurs) plasmons de surface (SPs) i.e. SPAC pour SP Assisted Coupling. Dans ce nouveau processus SPAC, les SPs obtenus à l'aide d'un dispositif simple (une couche mince métallique unique), jouent le rôle central, soit en imposant la fréquence de modulation soit en transportant l'information. La figure 2.2 résume les différents canaux de modulation envisagés et observés au cours de cette étude. On voit notamment l'impact au niveau des profils spatiaux des faisceaux laser (pompe et sonde) réfléchis (Figure 2.2 a-d)). Sur les profils du faisceau sonde réfléchi, donnés en figure 2.2 a), on montre le caractère multi-longueur d'onde qui peut être utilisé alors comme canal de

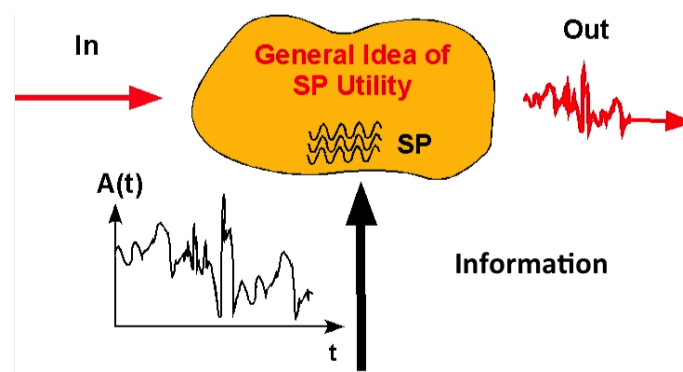


FIGURE 2.1 – Schéma général de modulation assistée par plasmon de surface avec un signal porteur et un modulateur agissant sur le porteur.

modulation (\mathcal{M}_1). Sous l'action du SP_{pump} , les projections des faisceaux sondes réfléchis, résultant de l'excitation des SPs_{probe} , présentent une distribution spatiale annulaire qui peut s'apparenter, à certains égards, à ceux des lentilles thermiques. Ces distributions annulaires ont été obtenues pour une puissance de sortie pompe de 1.0 W, mais une augmentation du nombre d'anneaux avec l'augmentation de la puissance de pompe a été observée. La figure 2.2 b) complète l'impact des paramètres de la sonde en faisant varier sa polarisation de p à s : i.e. avec ou sans SPs_{probe} . Avec ce canal ($Ch.2$), on observe des variations de la distribution spatiale et de l'intensité plus importantes lorsque les SPs_{probe} sont établis, montrant dès à présent l'apport des SPs dans ce couplage. Le canal, jouant sur la puissance des SPs_{probe} , n'a pas vraiment été exploré dans le sens où le film d'or est optimisé pour le faisceau pompe qui présentait une puissance de sortie beaucoup plus intense que les faisceaux sondes utilisés. Le caractère réversible du couplage a cependant été montré avec un impact du SP_{probe} sur le SP_{pump} plus faible et localisé [4, 5].

Trois canaux ont ensuite été étudiés en fonction de la puissance de sortie, de la polarisation et de la fréquence de modulation du faisceau pompe. Lorsque la puissance de sortie augmente (cf. \mathcal{M}_3) la redistribution spatiale du faisceau sonde réfléchi passe par un effet de focalisation de 0.5 mm à 150 μm de diamètre pour finir par un effet de diffraction jusqu'à plusieurs mm. Cette redistribution s'accompagne d'un accroissement relatif en intensité du faisceau sonde réfléchi d'au moins 44% dans le cas de la polarisation p contre moins de 10% pour la polarisation s , montrant ainsi la nécessité des SPs dans ce processus. Un comportement quadratique de l'intensité du faisceau sonde réfléchi est ainsi observé avec l'augmentation de la puissance de sortie du faisceau pompe de 0 à 1.4 W (Figure 2.2 c)). Avec la polarisation (\mathcal{M}_4 Figure 2.2 d)), on montre le vrai apport du couplage plasmonique puisque l'effet de modulation disparaît complètement avec la polarisation s donc lorsqu'il n'y a plus de SPs_{pump} . Enfin,

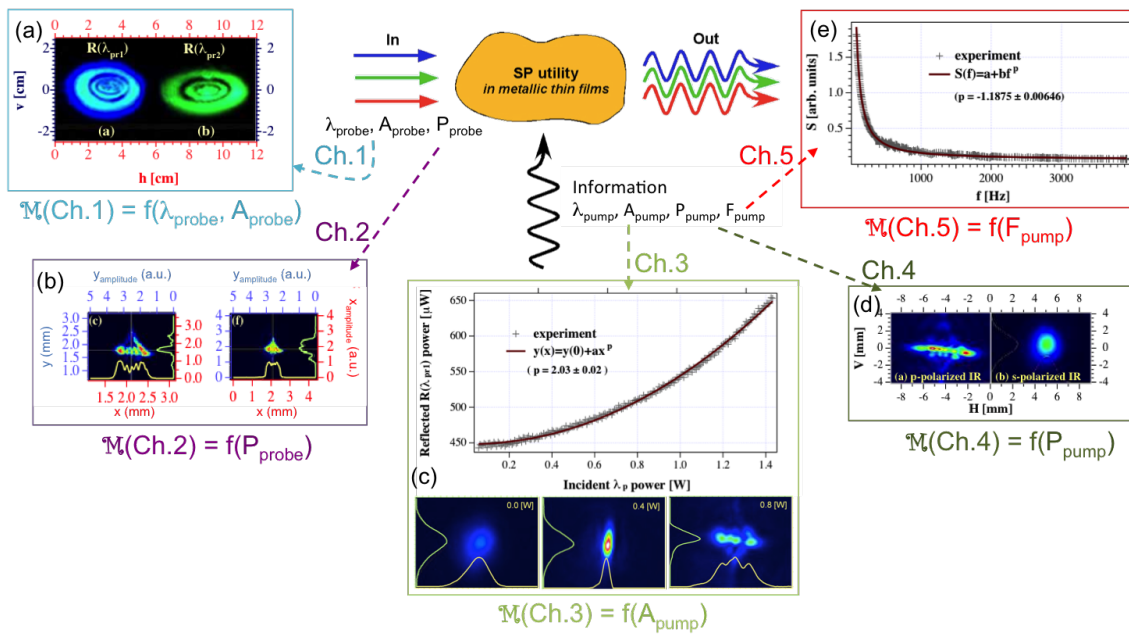


FIGURE 2.2 – Couplage assisté par plasmons de surface (SPAC) : les différents canaux (Ch.) de modulation (\mathcal{M}) envisagés en fonction des paramètres d'excitation (longueurs d'onde λ , amplitude A , polarisation P et fréquence F) des SPs. Dans notre schéma, le film d'or utilisé est optimisé pour le faisceau laser pompe ($\lambda_{\text{pump}}, A_{\text{pump}}, P_{\text{pump}}$ et F_{pump}) de puissance de sortie variable et intense (jusqu'à 5W). Différents faisceaux sondes (notamment un laser HeCd de 20 mW et un Ar^+ de 100mW de puissance de sortie) ont été utilisés afin de faire varier les paramètres sondes ($\lambda_{\text{probe}}, A_{\text{probe}}$ et P_{probe}).

l'étude en fréquence (\mathcal{M}_5 , figure 2.2 e)) montre un comportement en $1/f$ et une limite autour de la dizaine de kHz. Toutes ces observations démontrent la nécessité des SPs et confirment l'implication des effets thermiques induits par les SPs dans le schéma de modulation thermoplasmonique proposé.

Pour confirmer un couplage thermoplasmonique, concept qui n'était pas connu à cette période, j'ai alors remplacé un SP par un courant électrique appliqué à un film mince métallique pour regarder l'effet Joule sur l'effet thermoplasmonique et réciproquement, voir figure 2.3 [1]. Dans ce schéma, le film mince d'or, recouvrant tout le prisme, est remplacé par des lignes d'or pour canaliser au mieux le flux d'électrons dans la région plasmonique comme illustré sur les schémas de la figure 2.3. Ce processus peut aussi être vu comme un processus de modulation "opto-électronique / électro-optique" [3]. La modulation électro-optique, c'est-à-dire la modulation d'un courant par un SP a montré une décroissance inversement proportionnelle avec la fréquence de modulation imposée au faisceau incident avec des fréquences de quelques dizaines de kHz (figure 2.3a)). La modulation opto-électronique, c'est-à-dire des différences de potentiel variables modulant la région plasmonique, a montré une évolution du profil spatial du faisceau réfléchi similaire à celle obtenue lors de l'effet SPAC (figure 2.3b)). A noter que ces effets impliquent des variations de la résistance du film de plusieurs Ω sur une résistance nominale autour de 13Ω dans les lignes d'or considérées (voir APL 86, (2005) jointe ci-dessous). Cette étude a confirmé la prédominance des effets thermiques induits dans l'effet SPAC.

Par la suite, j'ai démarré une série d'études pour quantifier les effets thermoplasmoniques dans SPAC [7]. Différents facteurs intriqués sont à considérer sous l'influence de la température car les effets thermiques, rencontrés dans des films minces ou dans des nanostructures, impliquent des changements de plusieurs paramètres, qui se résument aux variations du coefficient d'expansion thermique [7] et du coefficient thermo-optique [73]. Le coefficient d'expansion thermique dépend principalement des matériaux (taille, composition, état, densité...) tandis que le coefficient thermo-optique (c.à.d. la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température) prend en compte les propriétés optiques des matériaux. L'objectif ici était double ; comprendre les effets thermoplasmoniques dans des nanostructures métalliques pour ensuite les contrôler et les exploiter.

Pour mettre en évidence expérimentalement ces effets, j'ai développé deux bancs de mesures pour évaluer les variations d'expansion thermique du film d'or (figure 2.4a-c)) et le décalage angulaire induit dans la résonance plasmon (figure 2.4d-f)). Dans le premier cas, le SP_{pump} est établi et on vient sonder la région plasmonique à l'aide d'un autre faisceau laser verrouillé sur la fréquence de modulation imposée au laser pompe.

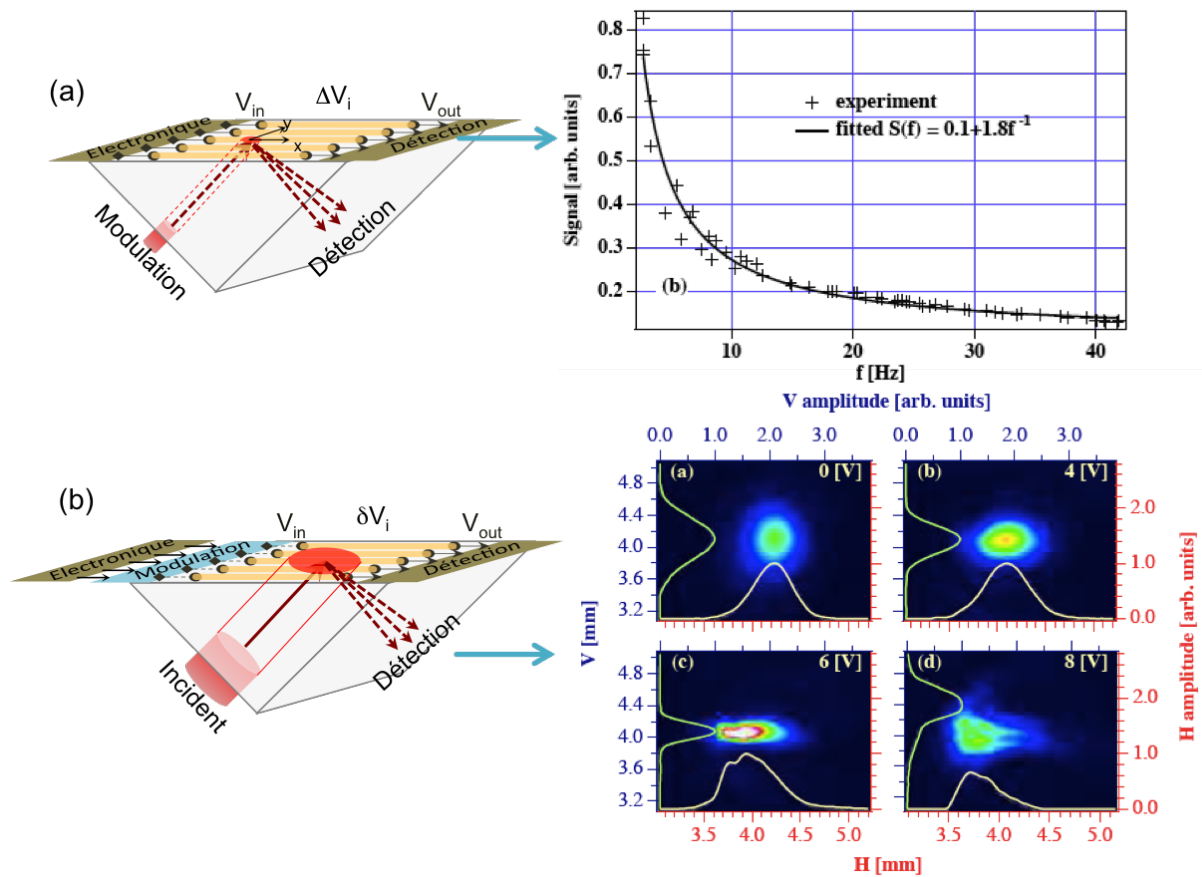


FIGURE 2.3 – Couplage électro-optique (a) versus opto-électronique (b). Des lignes d'or, assez larges pour être considérées comme film uniforme, sont préférées dans ce schéma pour contrôler le confinement des électrons dans les régions plasmoniques. (a) illustre la modulation d'un courant par un plasmon de surface avec le faisceau laser incident, modulé en amplitude, pour établir et moduler le SP. Cette modulation est ensuite transmise au flux d'électrons traversant les lignes d'or. Le faisceau peut-être scanné à volonté pour affecter la ligne sous tension de choix. (b) représente le processus inverse donc la modulation d'un SP par un réseau de courants transportés par les lignes d'or sous tension avec des différences de potentiel variable δV . Le faisceau réfléchi résultant est alors modifié par le réseau de courants avec une étape de focalisation puis de diffraction comme au cours de SPAC.

L'expansion thermique du film varie alors de façon inversement proportionnelle avec la fréquence de modulation (figure 2.4b)) et linéairement avec la puissance appliquée au faisceau laser pompe (figure 2.4c)). Dans le deuxième cas, les variations de la fonction diélectrique des matériaux utilisés, traduites dans des variations de la relation de dispersion des SPs, montrent un décalage angulaire ou spectral accompagné d'un léger élargissement du pic d'absorption (figure 2.4d-f)) avec l'augmentation de la température du film métallique. Pour obtenir les résultats de la figure 2.4f), le dispositif mis en place utilisait une source blanche dispersée par un réseau avant l'entrée dans le prisme pour l'excitation plasmonique. Dans ce cas, un film d'Argent de 40 nm avait été déposé pour permettre une excitation plasmonique relative sur la gamme spectrale du visible. Une différence plus importante est alors observée pour les plus petites longueurs d'onde mais reste inférieure à 1° et pouvant s'expliquer par l'élargissement de la courbe de dispersion à ces longueurs d'onde. Il convient également de noter que pour les températures inférieures à 100°C , la résolution du système ainsi développé ne permettait pas de distinguer ni le décalage ni l'élargissement de la relation de dispersion. Pour dépasser cette limite, j'ai adapté un spectromètre angulairement résolu pour le faire fonctionner sous environnement contrôlé en pression. J'ai également ajouté à cet ensemble un radiateur localisé pour contrôler la température au niveau de la zone d'excitation plasmonique. Les résultats, donnés en 2.4b), montrent une modification de la résonance pour des températures en dessous de 100°C , limite imposée par la limite de détection du système de mesure précédent. En résumé, l'étude de l'expansion thermique volumique du système film-substrat (figure 2.4a-c)) dans la région plasmonique montre que la décroissance plasmonique non-radiative est responsable des effets thermiques dans le film métallique qui se traduisent par une expansion thermique et/ou des gradients thermiques localisés (voir effet Marangoni ci-après). On reviendra sur l'effet du substrat en fin de section. Le décalage de la relation de dispersion en fonction de la température montre le caractère intriqué des différents paramètres intervenant dans les processus étudiés.

Ces dispositifs pompe-sonde peuvent donc être utiles dans des schémas de modulation optique ou opto-thermo-électronique, mais aussi dans des mesures de températures locales ou encore en manipulations de microfluidique (voir section ci-dessous). Ils peuvent aussi être couplés à de la microscopie en champ proche pour cartographier les différentes contributions et donc mieux les comprendre pour les exploiter. A noter que les énergies impliquées dans ces processus sont bien inférieures à celles requises pour un changement de phase tel que rencontré dans les phénomènes photothermiques connus. En conséquence, ce processus thermoplasmonique pourrait permettre un transfert beaucoup plus rapide de l'information notamment en remplaçant

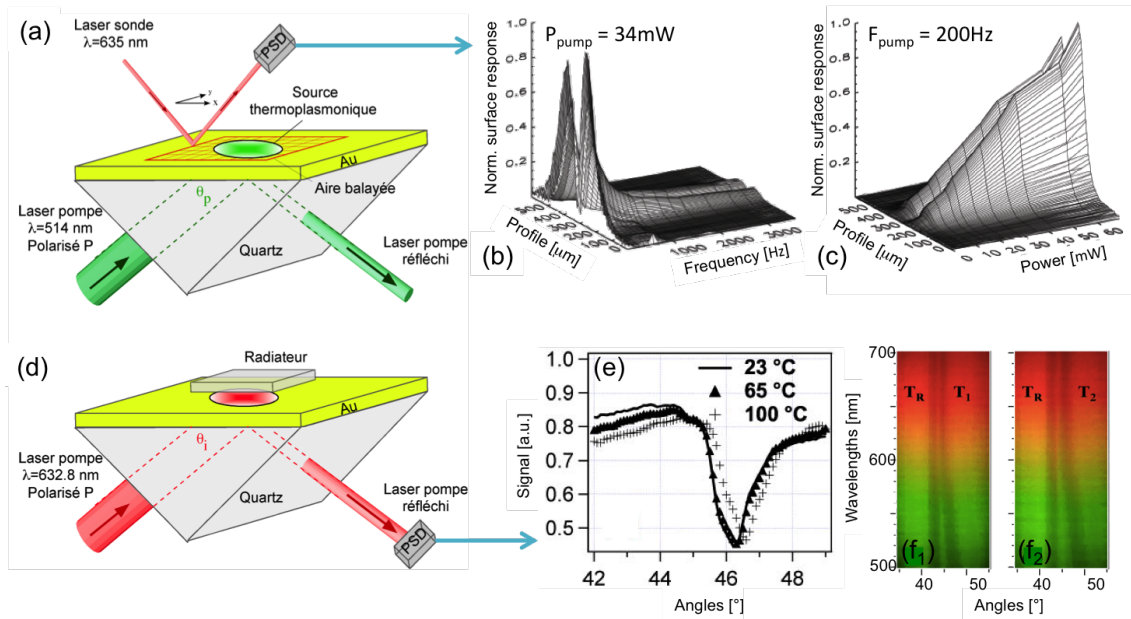


FIGURE 2.4 – Configurations expérimentales utilisées pour mettre en évidence les effets thermiques induits sur l’expansion du film métallique (a-c) et sur la résonance plasmonique (d-f). (a-c) Le SP_{pump} est établi et un deuxième faisceau laser vient sonder la région plasmonique et évaluer l’expansion du film en fonction de la fréquence (b) et de la puissance (c) du faisceau pompe incident. (d-f) Un radiateur est approché de la région plasmonique et on fait une mesure en fonction de l’angle d’incidence θ_i pour obtenir les courbes d’absorption en fonction de la température (e). Dans la figure (f), la source monochromatique et le détecteur PSD utilisés pour (e) sont remplacés par une source blanche et une caméra CCD pour observer la ligne noire résultant de l’absorption plasmonique pour différentes températures ($T_1=150^\circ\text{C}$ et $T_2=170^\circ\text{C}$).

le film mince continu par un film discontinu formé de nanoîlots métalliques [8].

Une comparaison entre un film mince d'or et deux échantillons d'îlots d'or (non recuit et recuit), sur une base de configuration de Kretschmann, et sondés par le dessus comme illustré sur la figure 2.4a), a donc été réalisée en fonction de la fréquence de modulation (jusque 3 kHz) et de la puissance de sortie (1 à 176 mW) du faisceau pompe. La dépendance en fréquence est mesurée localement au maximum du signal pour une puissance de sortie de 150 mW et montre des décroissances en loi de puissance similaires à des ondes thermiques dans les films métalliques continus ou discontinus. La dépendance en puissance reste linéaire dans le domaine considéré à savoir au maximum local de signal pour une fréquence de 200 Hz sur un intervalle de 1 à 176 mW. A noter que la mesure inverse de 176 à 1 mW a aussi été reproduite au même endroit de l'échantillon pour vérifier que les gammes de puissances utilisées étaient bien inférieures au seuil d'endommagement de l'échantillon.

Une analyse numérique de la distribution des températures transitoires dans des micro-batônnets métalliques, de verre ou en bicouche métal/verre a ensuite montré l'obstruction du transport thermique à la frontière métal/substrat, empêchant le film mince ou les îlots de revenir rapidement à l'équilibre thermique après chaque cycle, limitant ainsi la capacité de modulation. En effet, bien que les procédés plasmoniques (de l'ordre du PetaHz [74]) et thermiques (de l'ordre du GigaHz [75]) puissent être très rapides, les effets de substrats sont ici impliqués dans la limitation en fréquence de la modulation proposée sur les systèmes testés (films continus et discontinus). L'importance du choix du substrat pour établir l'effet thermoplasmonique repose sur deux facteurs principaux : 1- l'introduction d'un substrat donné va modifier les conditions d'excitation et de résonance plasmonique, processus qui se reflète dans les variations de la relation de dispersion des plasmons associés et 2- les propriétés thermiques de l'interface substrat-nanostructure déterminent le transport d'énergie de la nanostructure dans le substrat (et vice versa) ; processus qui peut considérablement modifier le taux de modulation thermoplasmonique.

Pour étudier le transport thermique, on a alors supposé une condition limite de $T(0, t) = 320$ K pour un îlot central unique (sur l'échantillon non recuit) avec une condition initiale de $T(0) = 300$ K. A $t = 0.1$ ns, la température de surface de l'îlot central passe de 300 K à 306.2 K et la température des îlots adjacents augmente d'environ 2.5 K comme le montre la figure 2.5a). A $t = 15$ ns, la température de surface est distribuée à tous les îlots avoisinants (figure 2.5b)). Ainsi, des fréquences de modulation thermoplasmonique élevées doivent être atteignables. Cependant, l'optimisation du système passe par le choix du substrat suivant le compromis entre l'établissement des conditions de résonances plasmoniques et la résistance thermique aux interfaces. Ces résultats indiquent

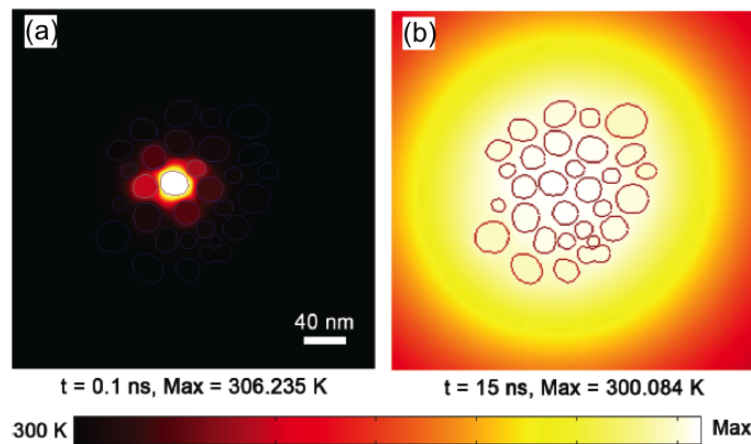


FIGURE 2.5 – Détermination numérique de la distribution de températures transitoire $T(x,y,t)$ pour les îlots non recuits et sans substrat. Les distributions de températures sont obtenues à différents moments $t=0.1$ ns (a) et $t=15$ ns (b) après avoir imposé la condition initiale de $T(x,y,0) = 300$ K et appliqué la condition limite de $T(x_{ci},y_{ci},t) = 320$ K au niveau de l'îlot central (ci).

tout de même la possibilité d'étendre ce schéma de modulation thermoplasmonique vers des modulations à faible puissance et/ou à hautes fréquences notamment dans les nano-îlots. En effet, favorisés par des rapports surface/volume élevés, les nano-îlots ont montré une réponse comparable en amplitude mais avec un confinement spatial plus élevé que le film mince uniforme, et ce malgré des conditions non-optimales pour la création des SP dans les îlots. Une performance encore meilleure est donc attendue avec une meilleure uniformité des nanoparticules et une longueur d'onde d'excitation adaptée au spectre d'absorption de ces particules.

2.3 Effet Marangoni

J'ai démarré ce projet en 2005-2006 pour le besoin de fonctionnaliser chimiquement à façon et sur une seule face des micro-structures : ici des séries de 4 microleviers de microscopie à force atomique fonctionnalisés différemment. Ainsi, une fois la mise en évidence des effets thermoplasmoniques, j'ai proposé un système pour utiliser ces gradients de températures locaux et faire de la manipulation fluide. Les films minces ont joué un rôle important dans la microfluidique, où la gestion de quantités de fluides de l'ordre du micro ou du nanolitre favorise le développement de processus rapides, peu coûteux et miniaturisés, comme les laboratoires sur puce. En raison de l'énorme potentiel de ces études pour la manipulation des fluides à l'échelle micro, de nouveaux travaux voient le jour avec notamment les travaux de Darhuber et al en 2005 [76]. Les

systèmes microfluidiques peuvent varier considérablement en fonction de leur architecture et des schémas d'actionnement des flux. Une classification des systèmes de petit volume est basée sur une configuration ouverte qui permet un accès immédiat aux fluides étudiés. Dans ce domaine, les micro-gouttes sont des objets de choix largement étudiés du point de vue de leurs propriétés de tension de surface, d'adhésion sur des surfaces, de mouillage...

On sait que les microgouttes sont le résultat de l'étirement (imposé par la force de gravité) d'une masse de liquide, qui subit de fortes tensions superficielles pour atteindre la plus petite surface pour un volume constant. Cela explique la géométrie sphérique adoptée par ces gouttes. De plus, les molécules extérieures, composant l'interface avec l'environnement de la goutte, sont soumises à une force d'attraction qui est compensée par la résistance du liquide à la compression, et justifiant la minimisation de la surface. Enfin, Marangoni [77] a de longue date reconnu que, lorsqu'une goutte subit un gradient de température le long de sa surface, elle tente de réduire son énergie de surface en se déplaçant dans le sens qui l'éloigne de la température plus élevée. En effet, l'énergie de surface S pour un fluide peut être définie comme :

$$S = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_P, \quad (2.1)$$

avec T la température du fluide étudié, γ la tension superficielle et P la pression environnante. Dans notre cas, la pression est maintenue constante, et l'équation ci-dessus montre que lorsqu'un gradient thermique positif de magnitude ΔT agit sur la goutte, son énergie de surface diminue, et un gradient de tension superficielle $\Delta \gamma$ est créé. Les relations entre la température et la tension superficielle ne sont données que par des équations semi-empiriques, cependant, il est courant de dire que plus T est élevée, plus γ est faible, avec des γ accessibles par des mesures d'angles de contact. En parallèle, des mesures de flux convectifs induits par des gradients de tension superficielle ont été utilisés dans les systèmes microfluidiques en employant diverses sources de chaleur. Différentes approches actuellement étudiées utilisent des sources de courant résistif [78], des sources de lumière [79], et dans mon cas, des plasmons de surface. Là encore en 2005 ce nouveau concept d'excitation des SPs pour établir optiquement un gradient de température à l'interface délimitée d'une microgoutte est précurseur [17, 18, 19].

Ainsi, après avoir confirmé l'existence du gradient thermique plasmonique, des microgouttes d'huile de silicone (SO) et de glycérol (GI) sont déposées sur le film d'au pour être liées au gradient thermique plasmonique de magnitude ΔT (voir figure 2.6a)). La gamme de tailles de ces gouttes varie entre 20 et 50 μm en épaisseur, entre 30 et 150 μm en largeur et entre 30 et 250 μm en longueur.

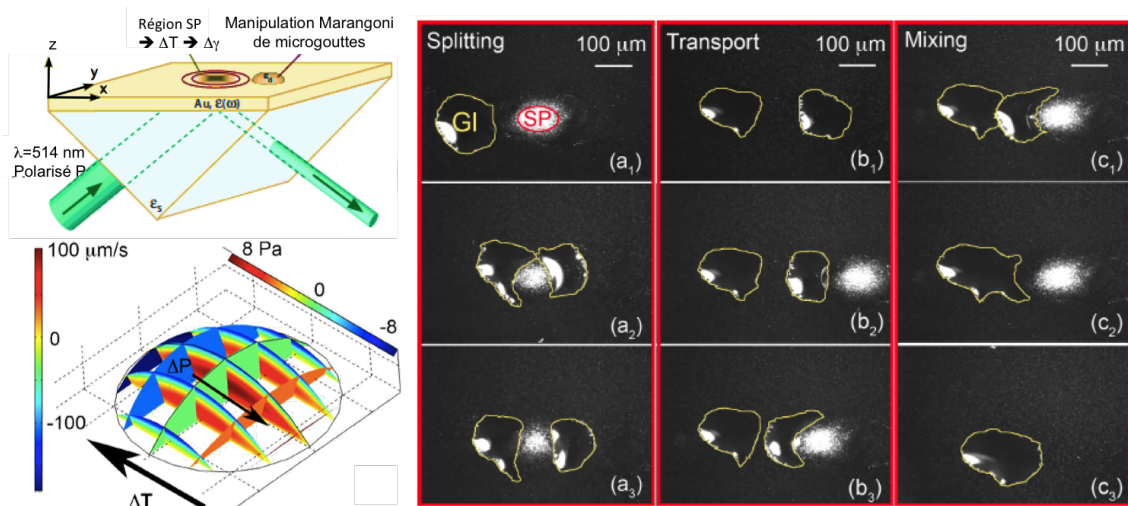


FIGURE 2.6 – Manipulation de microgouttes par effet thermoplasmonique. (a) Le schéma indique le gradient de température établi par l'excitation plasmonique qui est ensuite balayé pour effectuer les opérations de microfluidiques sur les microgouttes. Les images ($a_i - c_i$) montrent des opérations de division, de transport et de mélange. (c) La composante de vitesse s'établit dans la direction opposée aux gradients thermique ΔT et de pression ΔP . La vitesse maximale de la microgoutte est estimée à $100 \mu \text{ m.s}^{-1}$.

En contrôlant la position de la région d'excitation plasmonique par rapport à la microgoutte, on est alors capable de la manipuler, comme le montre la figure 2.6. Sur les images figure 2.6 $a_i - c_i$), la lumière diffusée par la région d'excitation plasmonique permet de localiser le gradient thermoplasmonique ΔT par rapport aux gouttes. En raison de la tension de surface et de la viscosité, l'énergie nécessaire pour affecter le SO est inférieure à celle du GI, ce qui permet de les discriminer en réglant l'intensité du laser [17, 18, 19]. Ce ΔT optimisé est alors scanné vers les gouttes afin d'installer un flux convectif de Marangoni à l'intérieur des gouttes pour induire les mouvements fluidiques. La figure 2.6 donne des exemples pour le GI avec les mécanismes de division, transport et de mélange. Il convient de noter que ces divers mécanismes sont réalisables si le ΔT est suffisamment étendu par rapport aux tailles de gouttes, ce qui rend cette méthode vraiment importante aux échelles micro et nanométrique. En effet, si la goutte est beaucoup plus grosse que la région ΔT alors aucun flux n'est observable, de même si le ΔT est placé juste sous les fluides. De plus, une mesure du seuil du gradient thermique a montré un actionnement des gouttes lorsque le ΔT se trouve à $30 \mu \text{ m}$ de la goutte. Cette méthode permet des manipulations de fluides en adaptant uniquement le seuil du ΔT .

Afin de s'assurer que l'effet observé est directement lié au flux convectif de Marangoni, nous avons étudié numériquement le flux interne d'une goutte de SO de section

220 μm \times 220 μm , d'épaisseur 20 μm et d'angle de contact 10 degrés. On a aussi supposé que la température à la surface du film d'or variait linéairement avec x selon un gradient de 10 degrés par millimètre et l'interface entre la goutte/air est supposée adiabatique. Le modèle de l'écoulement interne dans une goutte prédit une vitesse d'écoulement maximale de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$, en accord avec les observations expérimentales et démontrant l'implication du processus de Marangoni observé expérimentalement. Cette étude justifie pleinement l'utilisation des SPs comme source d'énergie pour les flux convectifs. A cette époque, nous prévoyions que les futures études impliquant les forces de Marangoni assistées par plasmon de surface dans les films minces encourageraient des applications dans les domaines de la micro et de la nanofluidique, opto-fluidique, et la détection biologique et chimique ce qui s'est vérifié.

2.4 Conclusion

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec des films minces et/ou des nanoparticules métalliques a suscité l'émergence des champs interdisciplinaires de la thermoplasmonique, de la nanothermodynamique et de la nanofluidique. Ces nano-objets, servant de support pour le couplage plasmonique sous excitation optique, peuvent être conçus pour engendrer de nouveaux matériaux dont les caractéristiques physiques peuvent être définies et optimisées. Avant 2004, les effets thermiques étaient souvent considérés comme néfastes et gênants, mes travaux en thermoplasmonique ont été une première et montrent qu'on peut aussi les maîtriser et les utiliser pour un large panel d'applications. Ces premières démonstrations expérimentales de la décroissance non-radiative des plasmons de surface ont ainsi mis en évidence une variation thermique locale à l'interface d'un film mince ou dans des nano-îlots métalliques. Par ces effets thermiques induits, j'ai démontré la faisabilité de modulations optiques ou thermo-optiques, ainsi que la possibilité de mesurer la température locale de nano-objets, ou encore de faire de la manipulation microfluidique. Ces domaines d'applications ont tous été repris et sont actuellement largement exploités dans différents domaines de la nanophotonique, de la nanophysique ou en sciences de matériaux comme mentionné en introduction de ce chapitre.

2.5 Annexes

Référence Ch2. 1 : Plasmon lend a helping hand en 2007

Cet article récapitule l'état de l'art 3 ans après l'introduction de notre concept de thermoplasmonique et montre le début de nombreuses études et utilisation de ce phénomène pour les composants optiques, l'imagerie, le piégeage plasmonique...

Référence Ch2. 2 : Optical modulation processes in thin films based on thermal effects of surface plasmons en 2005

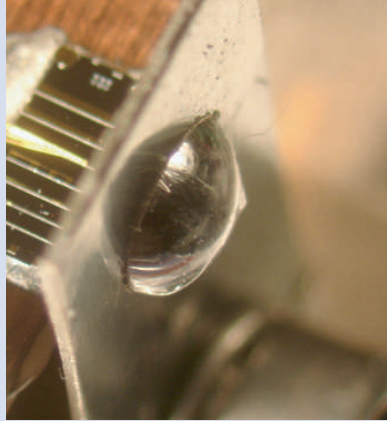
Cet article résume les concepts de modulation thermoplasmonique. Il relate le concept de modulation plasmonique que ce soit dans un schéma tout-optique ou électro-thermo-optique (section 2.2).

Référence Ch2. 3 : Review Article : Gap Nanoantennas toward Molecular Plasmonic Devices en 2012

Cet article résume en grande partie tous mes travaux réalisés à l'ICFO sur les nanoantennes métalliques. Il décrit les réseaux d'antennes que j'ai réalisés ainsi que les différents systèmes de caractérisation en luminescence et fluorescence. Il termine avec le descriptif et la première réalisation et mise en pratique de nos dispositifs plasmoniques moléculaires nanométriques.

Box 1 A selection of QCL achievements reported at CLEO/QELS 2007

- A US collaboration from labs in Florida, Princeton, Wisconsin and the firm BRIDGELUX reported a narrow-stripe design of high-power QCL that operates at 5.3 μm . At a temperature of 80 K it provides an output of 12 W, peak power, at a drive current of 14 A.
- A team from the universities of Texas A&M, Princeton, Rice and Harvard described a new design of nonlinear QCL that they expect will offer ultrabroad spectral tuning and allow QCLs to reach the 2.5–4- μm window.
- By integrating a hemispherical lens with a terahertz QCL, researchers from the Massachusetts Institute of Technology and Sandia Labs demonstrated a QCL (pictured)



A terahertz QCL with an integrated hemispherical lens, just one of the latest results presented at CLEO/QELS by researchers from Sandia and MIT.

that emits up to 145 mW (pulsed at 5 K), 100 mW (pulsed at 77 K) and can operate at lower powers up to a temperature of 160 K.

- Researchers from the University of Neuchatel in Switzerland reported a QCL that operates at frequencies as low as 840 GHz. The laser is based on a so-called bound-to-continuum lasing scheme that combines high injection efficiency with low intersubband absorption.
- As a strategy to achieve room-temperature operation for a terahertz QCL, scientists from Sandia Labs are investigating optically assisted electrically driven designs of QCL. By recycling pump photons these offer the potential to overcome the Manley–Rowe efficiency limit for QCLs.

window and pulsed powers of a few watts. Much of the increase in performance is down to improvements in growth of the materials.”

Indeed, commercial devices with this kind of performance were on display at the CLEO exhibit hall by a US start-up firm called Daylight Solutions, which is targeting applications in gas sensing and spectroscopy. And Daylight isn't the only firm muscling in on the area, Hamamatsu is allegedly about to launch products, although datasheets are

still being finalized, and Laser Components, Cascade Technologies and Alpes Lasers are all now offering commercial products, besides others.

According to Williams, the big push now for mid-infrared QCLs is to increase the wall-plug efficiency and create devices with emission wavelengths shorter than 4 μm . DARPA is now sponsoring a research project with the ambitious aim of pushing efficiency figures up from the current level of around 5% to 50%.

At the other end of the spectrum, terahertz QCLs are still a nascent field, confined to relatively low output powers and temperatures, and very much planning catch-up with their mid-infrared cousins. “It took seven years after the first mid-infrared QCL to get the first terahertz QCL,” commented Williams. “Today the record temperature for operation is 170 K, and getting up to room temperature is a big challenge.”

MODULATION

Plasmons lend a helping hand

Optical modulators typically rely on weak nonlinear light–matter interactions to modulate light with light. But using surface plasmons to excite quantum dots, researchers at the California Institute of Technology have now demonstrated an efficient approach to chip-based all-optical modulation.

Aude L. Lereu

is at the Institute of Photonic Sciences (ICFO), Mediterranean Technology Park, 08860 Castelldefels (Barcelona), Spain.

e-mail: aude.lereu@icfo.es

Modulation conveys information by adding a data signal to a signal carrier. Native Americans modulated the flow of smoke to communicate with one another, and

telegraphy was made possible by virtue of a modulated voltage, for example in the form of Morse codes. Modulating one light signal with another could be useful for data storage, information processing and communication, but the key to integrated optical modulation is to build a compact, fast device that consumes little power. All-optical modulation has been achieved in the past using nonlinear materials, which require

large interaction lengths (centimetres) and high power levels to achieve fast modulation. On page 402 of this issue¹, Domenico Pacifici and co-workers from the California Institute of Technology (Caltech) present a different approach. They exploit the properties of a structured metal surface to demonstrate, for the first time, a compact, low-power and fast (less than 40-ns modulation time) all-optical modulator.

How can light affect light? Various approaches to all-optical modulation have been explored, for example by harnessing the Kerr effect in a silicon polymer waveguide², or using photonic circuits on a silicon chip³. In a silicon chip, low powers in the picojoule range and fast modulation on the order of picoseconds were reported.

Under ordinary conditions in an optical medium (that is, typically within a linear regime, with moderate power levels and without the use of 'exotic' materials), a photon cannot be used to affect another photon directly, owing to weak photon-photon coupling, which rules out the possibility of modulation. But in the presence of a metal nanostructure, such as a thin film or a grating, the excitation of an intermediary surface plasmon (SP) may enable this light-by-light modulation.

In 1957, Rufus Ritchie at the Oak Ridge National Laboratory (ORNL) in the USA predicted the existence of SPs (ref. 4). Surface plasmons and their associated electromagnetic waves result from collective oscillations of the electrons at a metal-dielectric interface, and researchers have since realized that coupling mechanisms involving SPs could be promising for optical modulation.

Recently, the petahertz capability of SPs, such as fast field enhancement and energy confinement, has garnered interest as a potential means for modulation and thus a way of boosting the information transmission speeds in optical communication systems and computer chips. The concept of SP-assisted optical modulation was first explored by Ali Passian, myself and colleagues⁵⁻⁷ at the Nanoscale Science and Devices Group of the ORNL. In 2004, we performed experiments in an attempt to change the attributes of one beam of photons using another at the same or a different energy in a pump-probe arrangement. Light-on-light modulation was demonstrated at low rates using coupling to SPs and their associated thermal effects in a thin gold foil. In addition, the ORNL team proposed using SP interference and plasmon standing waves to accomplish high-frequency modulation⁶.

As a step along the path to fast, all-optical modulation, Pacifici and colleagues¹ have demonstrated all-optical modulation using SP polaritons (SPPs) and active quantum dots for the first time (Fig. 1). They bring together the electronic properties of CdSe-based quantum dots and the

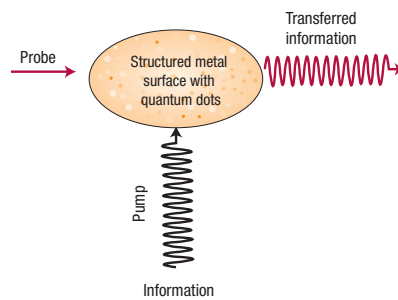


Figure 1 A schematic of the all-optical modulation approach adopted by Pacifici and colleagues¹. Grooves and slits in a metal surface aid the generation of SPPs from the probe and pump beam, and interaction with the quantum dots modulates the amplitude of the probe SPP.

SPP-launching abilities of a silver film (in which microscale slits and grooves are milled⁸) to achieve high-frequency all-optical modulation. By introducing an abrupt discontinuity, such as a groove, into a metal surface (in this case a silver film), an incident light beam can be coupled to SPs. Grooves are subwavelength scatterers of light and they can provide the momentum needed to couple an incident light beam to an SPP. This is how photons can directly couple to plasmons through subwavelength structures, such as holes, gratings, islands, dimers and other nanostructures. It has been suggested that this effect plays a role in the enhancement (and suppression) of light transmission through subwavelength apertures⁹. Nanoparticle-based structures also offer useful electronic properties. For example, nanoparticles made from CdSe exhibit fluorescence that can be tuned as a function of the particle size.

The Caltech group uses CdSe-based quantum dots that absorb green light but are transparent to infrared waves. The quantum dots are placed between 10- μm -long parallel grooves and slits (with a typical separation of about 3 μm) in a silver film. Diffractive scattering at a groove converts two incident beams into co-propagating SPPs. The quantum dots, with an energy bandgap of 600 nm, are then made to interact with the two co-propagating SPPs. A probe SPP in the infrared range (a wavelength of around 1,500 nm) propagates along the silver metal surface and through the thin film of quantum dots without being absorbed, because its energy is

lower than the quantum-dot bandgap. A 'green' (a wavelength of 515 nm) pump SPP with an energy greater than the energy bandgap of the quantum dots can then be used to generate quantum-confined electron-hole pairs (excitons) in the quantum dots. In the presence of the pump SPP, the co-propagating probe SPP can be absorbed by promoting an intraband transition in the quantum dots, that is, by re-exciting the electron to a higher energy level. As soon as the pump SPP is turned off, the probe SPP is no longer absorbed, as the quantum dots quickly (in less than 40 ns) return to their ground state. By externally modulating the control SPP, the team was able to demonstrate a rapid induced modulation in the amplitude of the probe SPP.

In practice, the approach may be seen as being equivalent to a two-arm interferometer, where one of the arms is the quantum-dot-coated path between the groove and the slit in the silver film. The modulated amplitude of the probe SPP determines a change in the interferometer output state ('on' and 'off'). Thanks to the highly confined nature of the SPP field and the large quantum-dot absorption cross-section, Pacifici *et al.* achieve fast (less than 40 ns) all-optical plasmonic modulation at very-low power densities, in micrometre-scale planar devices.

Photons are widely touted as a potential solution to the interconnect bottleneck problem of electronics. But perhaps this work and that of others in the field shows us that SPPs could be important too. Of course, further work is needed to optimize this modulator scheme. One can envisage, for example, stacking the device in a vertical multilayered array and exploiting the planar, compact nature of the device in a three-dimensional way. Moreover, it may be possible to engineer a more CMOS-compatible active medium to replace the quantum dots used at present. If issues such as these can be addressed, SPPs might become an important part of the all-optical modulation landscape.

References

1. Pacifici, D., Lezec, H. J. & Atwater, H. A. *Nature Photon.* **1**, 402–406 (2007).
2. Hochberg, M. *et al.* *Nature Mater.* **5**, 703–709 (2006).
3. Almeida, V. R., Barrios, C. A., Panepucci, R. R. & Lipson, M. *Nature* **431**, 1081–1084 (2004).
4. Ritchie, R. H. *Phys. Rev.* **106**, 874–881 (1957).
5. Lereu, A. L., Passian, A., Goudonnet, J.-P., Thundat, T. & Ferrell, T. L. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 154101 (2005).
6. Passian, A. *et al.* *Opt. Lett.* **30**, 41–43 (2005).
7. Passian, A. *et al.* *Thin Solid Films* **497**, 315–320 (2006).
8. Gay, G. *et al.* *Nature Phys.* **2**, 262–267 (2006).
9. Genet, C. & Ebbesen, T. W. *Nature* **445**, 39–46 (2007).

Optical modulation processes in thin films based on thermal effects of surface plasmons

A. L. Lereu^{a)} and A. Passian^{b)}

Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996 and Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831

J-P. Goudonnet

Département de Physique, Université de Bourgogne, 21011 Dijon, France

T. Thundat and T. L. Ferrell

Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996 and Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831 USA

(Received 15 December 2004; accepted 8 March 2005; published online 4 April 2005)

Experimental results are presented for light-on-light modulation at low rates using coupling to nonradiative surface plasmons and their associated thermal effects in a thin gold foil. It is first shown that several modulated Gaussian beams simultaneously exciting surface plasmons in the same region of a thin gold film, will result in a coupling that is revealed in the reflected beams. The observed effects result in the reflected beams undergoing changes in both spatial distribution and intensity levels. A brief study is then presented of the coupling between surface plasmons and an electrical current in the excitation region to further support the role of the surface plasmon induced thermal processes in the gold foil.

© 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1900311]

Modulation of light at low modulation rates is useful for analog signals extending from visual perception rates up through the audio range. A simple method of changing the wavelength of the carrier is described here in which no electronics, phase change effects, or nonlinear crystal effects are necessary. Surface plasmons¹ (SPs) and their associated electromagnetic waves, result from collective oscillations of the electrons at a metal-dielectric interface, and are of a growing interest in areas such as surface characterization, field enhancement, and sensing.² They are also attractive candidates within the framework of developing integrated photonic components, especially those motivated by the demands in telecommunication. Recently, coupling mechanisms based on SPs, were reported that demonstrated light by light,³ and optoelectronic⁴ modulations. These processes seem to be promising for "optical" modulation, and have the potential for leading to innovative applications and improving integrated components such as modulators,⁵⁻⁸ filters,⁹ or switches.¹⁰ In this article, we report thermo-optical processes, where SPs play a necessary role, to create optical modulation using simple devices. We first present various aspects of the behavior of surface plasmon assisted coupling (SPAC), including the variation in the polarization state. We then study a SP-current coupling to explain the thermal contribution encountered in SPAC.

A scheme of our setup, based on the Kretschmann configuration,¹¹ is given in Fig. 1. The configuration for SPAC is described in Fig. 1 (top left), and involves a thin gold film of a thickness optimized for the excitation of the SP by the infrared (IR) pump laser beam ($\lambda_1=1550$ nm), incident at the peak resonance angle 43.6° (Fig. 1, bottom left).

A second beam, in our case a Helium-Cadmium (HeCd) line of $\lambda_2=442$ nm, is brought in the IR SP region, and is used as a probe beam. Under these film characteristics, the probe beam possesses a broad absorption peaked at around 58° , as shown in Fig. 1 (bottom right), allowing the excitation of the second SP. Every used Gaussian beam is, preliminary, linearly polarized, using a combined linear polarizer and polarization rotator. The reflected beams are then profiled to study the plasmons coupling.

The mutual effect of SPAC is illustrated in Figs. 2(a)–2(d) by profiling the reflected probe (with an output power of 20 mW) and pump (with an output power of 165 mW) beams, without and with coupling. Variations of the

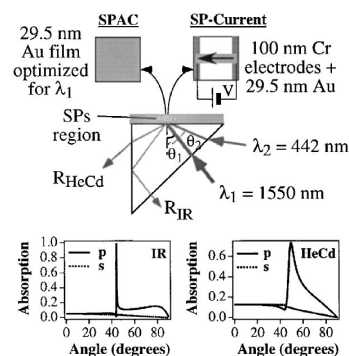


FIG. 1. Experimental schemes for SPAC (top left) and SP-current coupling (top right). The Kretschmann configuration is utilized to excite SP using a 29.5 nm gold film, optimized for the wavelength of the pump laser beam $\lambda_1=1550$ nm. In top left a linearly polarized HeCd line ($\lambda_2=442$ nm) is used as a probe beam. The absorption curve for the IR is displayed in bottom left. At the resonance angle $\theta_1=43.6^\circ$, the absorption is almost total for *p* polarization and is below 3% for the *s* polarization. In the case of the HeCd beam incident at $\theta_2=58^\circ$ (bottom right), 46 and 8% absorptions, for *p* and *s* polarization, respectively, are observed.

^{a)}Université de Bourgogne, Département de Physique, 21011 Dijon, France.

^{b)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: passianan@ornl.gov

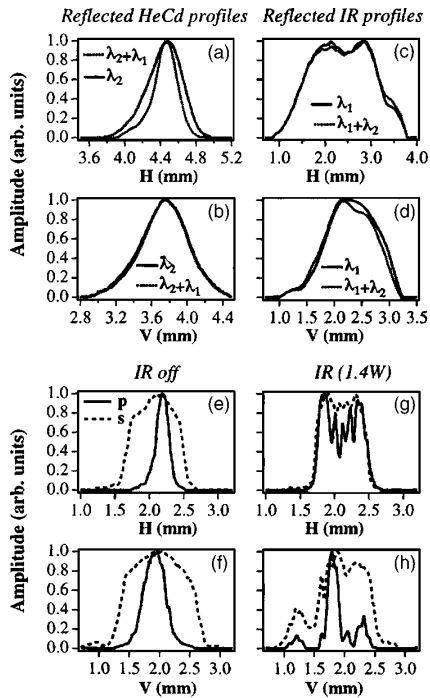


FIG. 2. Reflected beams profiles showing the mutual effect of SPAC (a)–(d) and the effect of the probe beam polarization state (e)–(h). (a) and (b) display the horizontal and vertical HeCd reflected beam profiles, respectively, without (solid curves) and with (dotted curves) IR. (c) and (d) represent the IR reflected beam profiles without (solid curves) and with (dotted curves) HeCd influence. In this case, the used incident power levels are 20 mW for the HeCd and 165 mW for the IR, and the two beams are p polarized. (e) and (f) show the HeCd reflected beam profiles for p (solid curves) and s (dashed curves) polarization with no IR, while (g) and (h) display the corresponding curves with IR (with an output power equals to 1.4 W). The abscissas (H and V) give the beam dimensions, while the ordinate represent the variations of the profiles intensity in the two directions.

beams shapes are observed in both cases. The HeCd beam undergoes a focusing effect, resulting in a 20% width reduction at the full width at half maximum (FWHM). For the IR beam, smaller local changes are observed, just as a 1% size reduction at the FWHM. In order to better assess the intensity variations, each profile has been integrated as follows: $A_h = \int_H \Phi_i dh$, horizontally, and $A_v = \int_V \Phi_i dv$, vertically where Φ_i is describing the profile, and $H = [h_1, h_2]$ and $V = [v_1, v_2]$ are the intervals of integration. By doing so, we show the capability of this coupling for intensity modulation. In Figs. 2(e)–2(h), we discuss the influence of the polarization state of the probe beam. We notice that the shift from p to s of the IR pump beam polarization conduces to a complete vanishment of the effect. This is explained by the simulation of the IR absorption for both polarizations (Fig. 1, bottom left); almost 100% absorption is observed at the resonance angle for the p polarization, whereas only a 3% is predicted for s . In Figs. 2(e) and 2(f), we profile the p and s HeCd reflected beams with no other beams present. The s -polarized beam profile is wider than the p polarized, likewise the intensity level is larger, as expected by the SP properties. Figures 2(g) and 2(h) display the measurements, when influenced by the IR SP (at full power 1.5 W). We clearly observe variations in the beam shape, larger for p than for s polarization. We expect larger changes for p polarization, due to a higher ab-

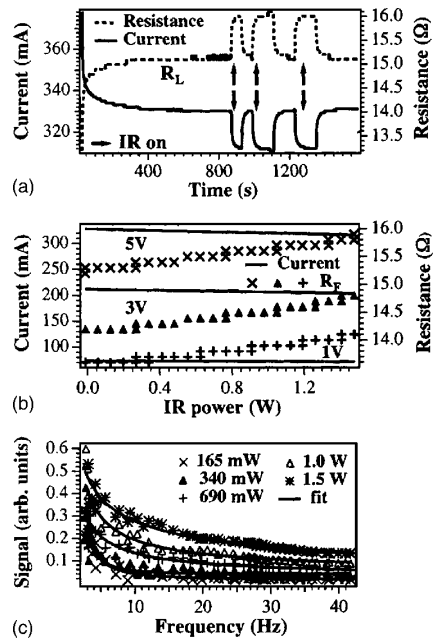


FIG. 3. SP excitation in thin gold films in the presence of resistive heating with the aim of providing further modulation processes related to SPAC. (a) shows the variations of the resistance of the foil (nominal $R_N = 13.2 \Omega$) as a function of time, while imposing a constant 5 V potential across it. After a fast increase of the resistance due to the applied potential, the resistance reaches a stationary value ($R_L = 15.1 \Omega$ for this particular potential). At 850 s, the IR laser is turned on at full power (1.5 W) for one minute, and then, for two minutes at 950 and 1250 s. The thermal contribution, induced by the laser, shows a new increase in the resistance, which reaches a new limit value of 16.0Ω , and returns to its original value as the laser is turned off. In (b), we monitor the resistance of the same foil at three different potentials, while the IR laser power is increased in regular steps. For each step, the resistance increases to reach a stable value. In (c), the signal for a 3 V potential is plotted as a function of the IR beam modulation frequency f at different power levels.

sorption, according to Fig. 1 (bottom right), than the 8% absorption for s polarization, at the resonance angle.

In the last part of this article, we investigate the thermal contribution occurring during SPAC. We, thus “replace” one of the beams (the probe in this case) by a current flowing across the film. The experimental scheme is described in Fig. 1 (top right). Chromium electrodes are evaporated before the 29.5 nm gold film, to establish connections to an external power. In order to limit the effect of the current to the laser illuminated region, the gold film is made narrow of the dimensions of the beam. The foil resistance (nominal $R_N = 13.2 \Omega$) and the current, are then monitored while changing either heat sources (IR or current). Figure 3(a) illustrates the resistance evolution, when a 5 V potential difference is applied to the film. After the film reaches the steady limiting value $R_L = 15.1 \Omega$ at this potential, we alternately submit the foil to the IR SP; each time, an increase in the resistance is observed, which reaches a new limit of 16.0Ω . The resistance returns to R_L as the IR is turned off and to R_N as we interrupt the potential. As expected, the opposite behavior is observed for the current. Figure 3(b) displays the same measurement as Fig. 3(a), for different potentials. In each case, a stationary state is reached before involving the IR excitation. The IR contribution increases the foil resistance (below 1 Ω) fairly identical for each used potential. Finally, in Fig. 3(c),

we turn our interest to the effect of time exposure of the foil to the IR laser beam, by mechanically modulating the IR beam in a frequency range f up to 40 Hz. This measurement is carried out for IR power levels from 165 mW to 1.5 W, when the potential across the film is maintained at 3 V. Beside an overall increase of the signal as a function of the power, a drop in the signal is observed as the frequency increases. A possible $1/f$ dependence is fitted to each curve, which could prove, in analogy with Joule's law, the time dependence of this coupling for low frequency range. As a first approach, to better optimize our experimental observations presented in Fig. 3, we may take the electric field and the current density in the gold foil to be connected by the simple temperature dependent resistivity $r(T)=r(T_r)[1+\alpha(T-T_r)]$, where α is the thermal resistance coefficient. Then, solving for the scalar electric potential of the resistive heated foil $-\nabla \cdot [\sigma(T)\nabla V]=0$, where T evolves according to the heat diffusion equation $\rho c_p \partial T / \partial t - \nabla \cdot (k \nabla T) = \cos(2\pi ft) \cdot \sigma(T) |\nabla V|^2 + q$, where ρ , c_p , and k are the density, heat capacity, and thermal conductivity of gold respectively, f is the modulation frequency, and q contains the effects of the heat transfer by radiation and convection. These considerations are currently in progress.

In conclusion, we demonstrate that SPAC can be used as a means for modulation with a reciprocal behavior, especially if using the same laser power levels, and where polarization can be a parameter to realize modulation. By studying the polarization states, we also believe that this device could be adapted in the aim of creating an optical switch by only rotating the pump beam polarization from p to s

or by using a probe with a "s absorption" close to zero. We then established a relation between the thermal contribution and the IR excitation, by experimentally monitoring the resistance of the film and the current. We show an increase of the resistance, as a function of IR power, and thus of temperature.

This work was supported in part by a contract with R&D Limited Liability Partnerships, Inc., and the suggestion of potential applications to the optical communications field involving the standing surface plasmons concepts are gratefully acknowledged (Ref. 12). This work was also supported by the Defense Advanced Research Projects Agency under BAA 99-32 for development of a controllable diffraction element for spectroscopy using standing surface plasmons.

¹R. H. Ritchie, Phys. Rev. **106**, 874 (1957).

²T. L. Ferrell, T. A. Callcott, and R. J. Warmack, Am. Sci. **73**, 344 (1985).

³A. Passian, A. L. Lereu, E. T. Arakawa, A. Wig, T. Thundat, and T. L. Ferrell, Opt. Lett. **30**, 41 (2005).

⁴A. Passian, A. L. Lereu, E. T. Arakawa, R. H. Ritchie, T. Thundat, and T. L. Ferrell, Appl. Phys. Lett. **85**, 2703 (2004).

⁵G. T. Sincerbox and J. C. Gordon II, Appl. Opt. **20**, 1491 (1981).

⁶E. M. Yeatman and M. E. Caldwell, Appl. Phys. Lett. **55**, 613 (1989).

⁷O. Solgaard, F. Ho, J. I. Thackara, and D. M. Bloom, Appl. Phys. Lett. **61**, 2500 (1992).

⁸N. A. Janunts and Kh. V. Nerkararyan, Appl. Phys. Lett. **79**, 299 (2001).

⁹A. Köck, E. Gornik, G. Abstreiter, G. Böhm, M. Walther, and G. Weimann, Appl. Phys. Lett. **60**, 2011 (1992).

¹⁰Kyoichi Sasaki and Toshihiko Nagamura, Appl. Phys. Lett. **71**, 434 (1997).

¹¹E. Kretschmann, Z. Phys. **241**, 313 (1971).

¹²D. G. Bottrell and T. M. Capsler, U.S. Patent No. 6, 587, 252 (1 July 2003).

Review Article

Gap Nanoantennas toward Molecular Plasmonic Devices

Aude L. Lereu,¹ Jacob P. Hoogenboom,² and Niek F. van Hulst^{3,4}

¹ CINaM-CNRS, Campus de Luminy, 13288 Marseille, France

² Department of Imaging Science and Technology, Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands

³ ICFO—Institut de Ciències Fotòniques, Mediterranean Technology Park, Castelldefels, 08860 Barcelona, Spain

⁴ ICREA—Institutio Catalana de Recerca i Estudis Avançats, 08015 Barcelona, Spain

Correspondence should be addressed to Aude L. Lereu, lereu@cinam.univ-mrs.fr

Received 30 September 2011; Revised 16 December 2011; Accepted 16 December 2011

Academic Editor: Ali Passian

Copyright © 2012 Aude L. Lereu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Recently we have demonstrated that single fluorescent molecules can be used as non-perturbative vectorial probes of the local field. Here, we expand on such experiments exploiting fluorescence lifetime of single molecules to probe various types of gap nanoantennas. First, studies of the nanoantennas are carried out to evaluate the electric field. We then investigate hybrid systems composed by nanoantennas and randomly positioned fluorescent molecules. Finally, we present a fabrication scheme for the controlled placement of fluorescent molecules at welldefined positions with respect to the dimer nanoantenna, which is a more direct route to probe the local field in an *a priori* determined way.

1. Introduction to Gap Nanoantennas: Dimers and Nanorods

Metallic nanoantennas (also called optical antennas) have been, over the past ten years, at the heart of numerous investigations ([1–7] and references therein) due to their optical properties, like strong enhancement and subwavelength confinement of the electrical field [8–17]. The coupling between photons and electrons in these nano-objects is the origin of their extraordinary optical properties. In such 3D structures, the electrons oscillate with (spatial) periods smaller than the wavelength of the incident photons, raising plasmon resonances. Such resonances can then give rise to a strongly localized field enhancement. In addition, nanoantennas permit to couple propagative optical waves into evanescent waves and vice versa. They are therefore promising as intermediary between nanoscale optical and electronic devices and optical fields. Their applications include different fields such as nanoscale imaging and spectroscopy [18–25], light-emitting devices [26–31], photovoltaics [32–41], microfluidics [42, 43], and metamaterials in the infrared [44, 45].

Here, we concentrate on gap nanoantennas that can be defined as two symmetric metallic particles (of specific

shape and size) separated by a fabricated gap ranging from no gap up to a few tenths of nanometers. In the particular case of gap nanoantennas, the field enhancement and resonance modes have been theoretically predicted [46–57] and experimentally studied [8–17, 58–64]. Numerous works have been reported on luminescence spectroscopy of gold nanoparticles such as nanorods [9, 10, 58] and dimers [12, 57, 60, 61] (see Section 3). Two-photon luminescence (TPL) has also been employed and proven particularly sensitive to local fields near metallic nano-objects [12, 58]. Moreover, TPL spectroscopy permits to measure the plasmon resonances of such nanostructures by evaluating the TPL as a function of excitation wavelengths [61, 62]. Near-field scanning optical microscopy (NSOM) is also extensively used to explore such nano-objects either by locally mapping the field enhancements [9, 10, 25, 63, 64] or by grafting an individual nanoantenna at the apex of an NSOM probe [65–70]. However, in these studies, the influence of the near-field probe onto the nanostructures can induce a complex coupling response which has to be taken into account. In particular, plasmonics mode detailed mapping of nanoantennas has been achieved with “apertureless” NSOM using Si-tips [71–74]. Other studies have also looked

at the fundamental understanding of resonant processes in such nanostructures by means of Raman imaging [75–77] or nonlinear effects [78]. In parallel, analytical and numerical models have been developed in an approach to unify the experimental observations [46–54].

Finally, one alternative approach to study nanoantennas, is to probe their near fields using single molecules (SM) [79–81]. By doing so, one can access the local mapping of the nanoantenna fields in a nonperturbative way. Furthermore, integrating SM together with metallic nanoantennas is an ultimate step in terms of applications for the technological miniaturization drive. In most cases, the functionality of SM is inherently defined by the electronic or optical properties of the molecules. However, the construction of active molecular-scale devices often requires embedding the molecule in a nanostructured environment that provides a means to address, tailor, or control the molecular functionality. Gap nanoantennas are particularly promising interfaces, because of their strongly localized electromagnetic field modes, both in the spatial and the frequency domain. Consequently, the emerging field of molecular plasmonics [82] holds great promise for applications in areas like sensing, light harvesting and energy conversion, single-photon sources, all-optical components, and electronic-optical interfacing. However, a major task remains in the mutually well-defined positioning of both functional molecules and metallic nanostructures with nanometer-scale precision. Different approaches have been developed relying on random deposition of functional molecules, for example, by spin-coating [83], bulk overcoating of a metallic structure [84], or plasmonic micropositioning [42, 43]. In highly symmetric nanoparticle systems, one degree of positional control has been achieved by employing a spacer layer that can be functionalized [85–87]. The full exploitation of molecular functionality requires localized and designed molecular positioning at arbitrary locations with respect to a tailored plasmonic nanostructure. Recently, encouraging progress in this direction has been made by double e-beam lithography, positioning a single quantum dot on the feed element of an array antenna [88].

Here, we will describe the full characterization of antennas needed to realize resonant nanoantenna structures overcoated with low (“single molecule”) concentrations of fluorescent molecules. This characterization serves to extract the individual optical response of the nanoantennas in an effort to match the fluorescence spectra of molecules. Parts of this work have been described previously [63, 64, 79]. After these introductory results, we will present fluorescence measurements on nanoantennas overcoated with ultralow concentrations of molecules. We will address measurement of the fluorescence lifetime, to map the local density of states around the nanoantennas [80], in direct competition with the intrinsic luminescence of the antennas. Finally, a fabrication procedure that allows for the controlled positioning of molecules with respect to the antenna, together with initial related results, will be presented.

The subject matter is divided over the various sections in the following way: in Section 2, we introduce the nanoantenna samples (dimer and nanorod arrays), explaining the

fabrication process and characterizing their spectroscopic response. In Section 3, we describe one photon luminescence of dimer antennas. These first two sections lay the basis to first evaluate the optical response of the nanoantennas, without (dye) molecules but under excitation conditions typical for single-molecule spectroscopy. In Section 4, we discuss the response of randomly scattered single molecules over dimers. Finally, molecular probing will be refined using a well-controlled molecular probing in Section 5. Section 6 gathers our conclusions.

2. Nanofabrication and Spectroscopic Insights of Gold Dimers and Nanorods Arrays

The nanoantenna electromagnetic response is known to depend highly on size, geometry, and even chemical treatment. A large panel of sizes, shapes, and compositions has therefore been fabricated at the nanoscale either by bottom-up colloidal chemistry [89–94] or by top-down nanofabrication techniques [11, 61–64, 95, 96] with the use of electron beam lithography or ion beam milling. A multitude of shapes is emerging offering a wide range of field pattern and strength. Here, we will report on dimer and nanorod-like structures.

The parameters specifying the geometry of the dimer and nanorod-like structures are the aspect ratio (AR), defined as the ratio of length to width, the gap separation distance between the two nanoparticles constituting the gap nanoantenna, and the thickness. The single nanoantennas in these studies have an AR in the range from 1.0 (dimers) to 4.5 (nanorods), as illustrated in insets of Figure 1. We mainly kept the width around 100 nm and varied the length of the structures. The different fabrication steps are depicted in Figure 1. We used conventional e-beam lithography (FEI-QUANTA 200 electron microscope associated with a Raith ELPHY) and metal depositions followed by a lift-off process to realize periodic arrays ($100 \times 100 \mu\text{m}$) of nanoantennas. Prior to any investigation, we calculated the spectroscopic response (in the excitation wavelength range of 400 nm to 700 nm) for the given geometry and performed far-field spectroscopic measurements on the arrays of fabricated nanostructures. This is illustrated in Figure 2 for the dimers and Figure 3 for the nanorods.

In this section, we focus on and quantify the different resonant modes in the visible, a spectral range spanned by our excitation sources. Therefore, we carried out local spectroscopic measurements on distinct arrays of nanoantennas, under white light illumination and two orthogonal linear polarization states. Throughout this paper, the p-polarization state will be referred to as the polarization excitation along the long axis of the structures, whereas the s-polarization state will be associated with the perpendicular one. In parallel, we have calculated the specific spectral response at the gap region of an individual pair of nanoantennas for each involved AR. While the presented 2D simulations (insets of Figures 2 and 3) seek to illustrate the overall field distribution under defined excitation conditions (polarization state and excitation wavelength), it is not to be directly confronted to the measurements.

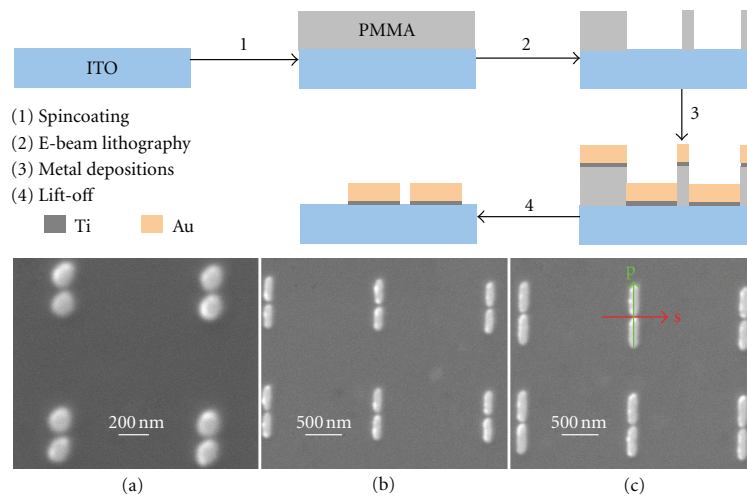


FIGURE 1: Fabrication steps of nanoantenna arrays using e-beam lithography and metal depositions. SEM images of selected nanoantenna arrays, used in the reported studies, are presented in (a) for dimers, and in (b) and (c) for nanorods with different lengths and therefore different ARs. The arrows in (c) define the used excitation polarizations, with p-polarization along the long axis of the nanostructures and s perpendicular to the long axis.

In Figure 2, the measured scattering spectra of dimers, for both excitation s and p-polarization states, and the calculated spectral response of an individual dimer are displayed. Under p-polarization excitation, the measured peak is close to 635 nm, while the calculation presents a peak at around 655 nm. This experimental blue shift may be explained both by geometrical variations occurring during the fabrication process and by substrate effects. The numerical work was carried out for a single dimer in free standing space. Under s-polarization excitation (electric field perpendicular to the dimer axis), a very weak peak centered on 599 nm is observed. For this wavelength, the simulation does not present any peak as the field distribution is mainly located at the edges of the dimers and not in the gap from where the calculated spectrum is extracted. Finally, secondary peaks are predicted at around 500 nm for both polarization states but were not experimentally observed. Neglecting the effect of the substrate as well as retardation effects (more pronounced for shorter wavelengths) in the simulation may explain the discrepancy over these auxiliary peaks.

In Figure 3, theoretical spectra are presented for nanorods for each excitation polarization state, both in the nonretarded (continuous lines of Figures 3(a) and 3(b)) and the retarded regime (Figures 3(c) and 3(d)). In the retarded regime, the results are the solutions of the wave equation, whereas in the nonretarded regime, the time dependence has been neglected. The experimental spectra are included in Figures 3(a) and 3(b) (dashed lines). Note that the different nanorods' lengths are highlighted in the colors of the curves, red for the 150 nm long, blue for the 350 nm, and green for the 450 nm. For the p-polarization state, a 2- to 4-fold enhancement, defined as the ratio of the electric field in the presence and in the absence of the nanoantennas, is reached, both theoretically (in the retarded

regime) and experimentally. The theoretical values obtained in the quasistatic regime are much higher, apart for the case of a nanoantenna with an AR of 1.5. This is to be expected as the time dependence becomes more important for structures with increasing sizes where the distances can be larger than the excitation wavelength. This is actually illustrated in Figure 3 where the two models can be directly compared. One can see that for the 150 nm long rods the quasistatic and retarded responses are similar, whereas for the 450 nm long rods, this does not hold anymore. Furthermore, if we now compare simulations in the retarded regime with the experiment, we see that the experimentally observed intensities are mainly higher than the simulated ones. This observation can also be rationalized by the contribution of the additional field imaged on the edges of the structures during the measurements or in the field distributions. However, the theoretical spectra concentrate only on the electric field in the gap.

Under s-polarized excitation, the gap region, for each considered AR, shows no predicted field enhancement, except in the retarded regime for the 450 nm long rods in the 465 to 510 nm spectral range. Indeed, an up to 2-fold enhancement is then expected. Experimentally, we obtain a resonance peak around 465 nm for the 450 nm long rods. For the 350 nm and 150 nm long rods, the peaks are centered at 462 nm and 460 nm, respectively, with corresponding enhancement factors between 2 and 4. The differences (in terms of peak wavelength and enhancement factor) with the simulation may result from fabrication inhomogeneities and/or from the fact that the experimental values are retrieved after integration of the field in a region encompassing the whole structure instead of the gap alone. This is also predicted as seen in the insets representing the total field distribution at the point B of Figure 3, where

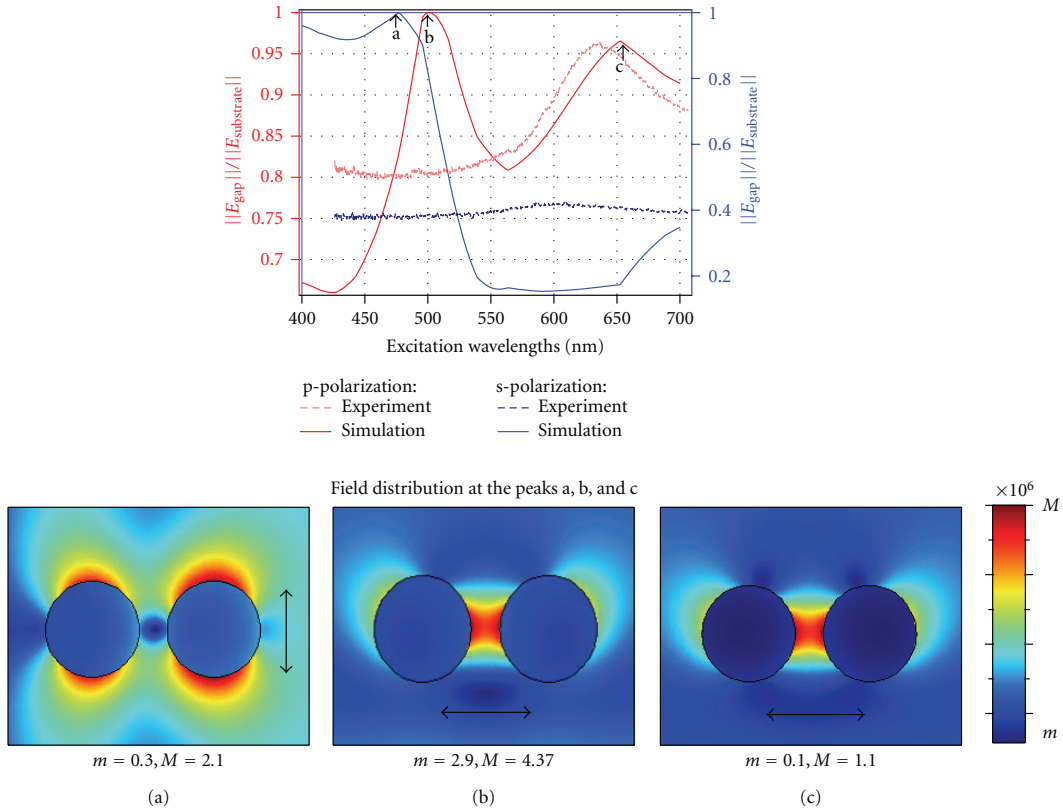


FIGURE 2: Theoretical and experimental spectra of the electric field and extinction for dimers (particles with 100 nm diameter) with 30 nm gap. The (a) to (b) labels indicate the excitation parameters where resonances occur. These are then used in the corresponding insets to display the field distribution under these excitation conditions. The insets (a) to (c) depict the total field fingerprint for each spectral peak (black arrows show the polarization state), to illustrate the resonances and local field enhancement around the dimers.

the strongest fields are mainly located at the edges of the structures and not in the gap.

By linking the geometrical parameters of the nanoantennas with their optical responses, the presented spectroscopic studies served as a guide for subsequent experiments. In the following, we will present experiments aimed at mapping the luminescence distribution in the vicinity of the nanoantennas as a function of incident polarization. These experiments will allow acquiring a complementary insight into the optical response of the nanoantennas. The knowledge of predicted electric fields, presented in the insets of Figures 2 and 3, will assist the analysis of the experimental results.

3. Luminescence of Dimers under Pulsed Excitation

In this section, we present one-photon excitation photoluminescence measurements on nanoantennas. The influence of the polarization state is explored by illuminating the nanoantennas with both p and s-polarized light. As already mentioned, p-polarized incident light is polarized along the

long axis of the dimmers, whereas s-polarized incident light is polarized perpendicular to the dimer axis. A comparison between an optimal dimer gap of 30 nm (also referred to as resonant case) and no gap (nonresonant case) is also given.

As mentioned in Section 2, samples were made by e-beam lithography and metal deposition. The sample design consists here of several $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ arrays of gold nano-objects forming either a dimer or a single particle (monomer) as illustrated in Figure 4(a). In order to make an unambiguous distinction between dimers and monomers in the optical experiments, the global array was fashioned by alternating three lines of dimers and two of monomers. The diameter was chosen as 100 nm and the height as 40 nm, for an optimum gap of 30 nm [23]. Finally, in order to observe any gap effect, similar arrays of dimers with no gap, shown in Figure 4(b), were studied in parallel. The geometric parameters of the gold particles were chosen so that the dimers would be resonant at around 635 nm (see scattering spectrum in Figure 2). The choice of the 635 nm resonant wavelength was aimed at matching the absorption spectrum of the molecular species used

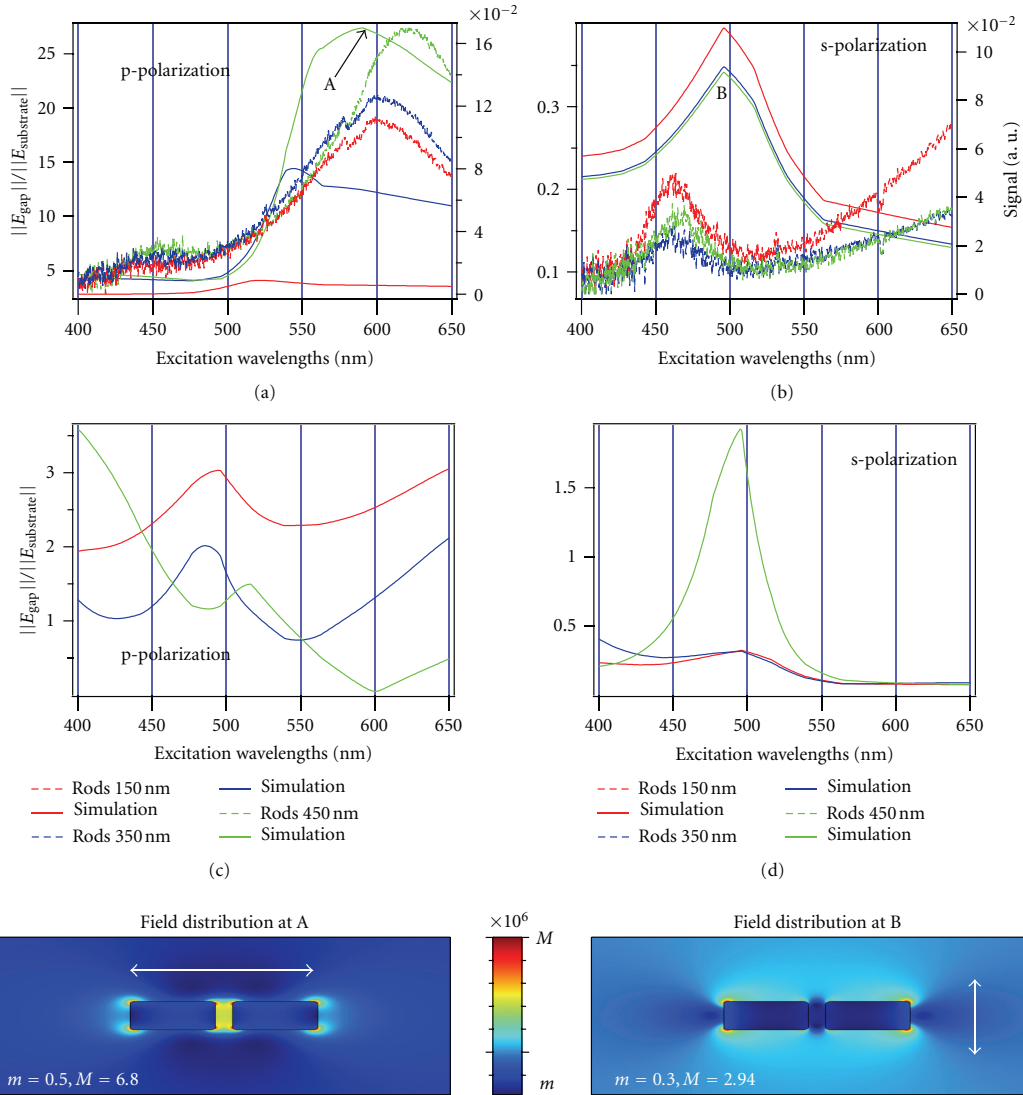


FIGURE 3: Theoretical and experimental spectra of the electric field intensity and extinction for antennas made of nanorods of different lengths and with 30 nm gap. (a) and (b) Plot the experimental and theoretical spectra (in the quasistatic regime), while (c) and (d) show the theoretical spectra in the retarded regime. All spectra are depicted for both excitation polarization states. Note that the theoretical curves depict the electric field in the gap of the structures, whereas the data represent the response of the total structure. The two insets give the total electric field distribution for the 450 nm long rods at the peaks A (at 580 nm) and B (at 500 nm). The white arrows indicate the considered polarization.

as a probe, here DiD (1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocyanine), a photostable molecule commonly used in single-molecule studies.

Luminescence measurements on individual dimers (and monomers) were carried out using a confocal microscope, as shown in Figure 5. A confocal scanning fluorescence microscope with a high numerical aperture (1.3 NA) objective was equipped with two avalanche photodiodes (APDs) detecting the respective (p & s) cross-polarizations using

a polarizing beam splitter [63, 64]. The excitation source was chosen to be a picosecond (ps) laser (90 ps pulses at 20 MHz repetition rate, average power density $\sim 34 \text{ kW/cm}^2$ at $\lambda_{\text{exc}} = 635 \text{ nm}$). The emitted luminescence from the nanostructures (see examples in inset (c) of Figure 5) was collected by the same objective and then directed to the two APDs after discrimination from the excitation light by an appropriate dichroic mirror and a long pass filter. Thereafter, the two luminescence images obtained via the two different

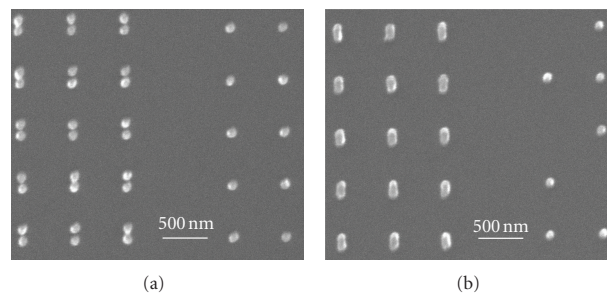


FIGURE 4: SEM images of the specifically designed samples. Alternations between three lines of the investigated dimers and two lines of reference monomers are made. All nanoparticles are 100 nm in diameter. In (a), the dimer's separation gap is 30 nm, and in (b) the dimers have no gap (i.e., contact). The mutual distance between two dimers (center to center) is fixed at 600 nm in both directions.

APDs are recombined to result in a polarization-dependent luminescence image (as insets (d) and (e) of Figure 5). Finally, to simultaneously detect the transmitted excitation light through the sample, a photodiode was mounted on the opposite side of the high NA objective, above the sample plane. An example of such a transmitted image ($10 \times 10 \mu\text{m}$) is given in the inset (a) of Figure 5, where the series of two lines of black dots are associated with the gold monomers, and the series of three black lines are associated with the dimers. The center to center dimer separation of only 600 nm is only slightly larger than the diffraction limit of the confocal microscope, which prevents from fully resolving two neighboring dimers. As a result, the dimers appear as a semicontinuous black strip with dots in the transmission image. Note that the same experimental setup was utilized as a basis for all the results reported further.

The luminescence (Figure 6 and insets (d) and (e) of Figure 5) is always recorded simultaneously with the transmission signal (inset (a) of Figure 5) to ensure the monomers' positioning with respect to the dimers on the luminescence images. Figure 6 outlines the luminescence images as a function of the excitation polarization and the gap size. The color scale gives the polarization state of the detected luminescence going from green pixels for "pure" p-polarization (i.e., along the dimers axis) to red pixels for "pure" s-polarization. The yellow color represents an equal contribution of both p- and s-polarization components. From these images, one can extract different aspects. First, the (expected) isotropic emission in polarization of the monomers is clearly highlighted from its yellow appearance (i.e., $p = s$) on each image. Next, compared to this isotropic emission, the luminescence from the dimers is predominantly p-polarized (green appearance). However, a large variation in luminescence intensity from one nanoantenna to another is observed. This can be mainly explained by the variation in shape and size of each gold particle as introduced by the fabrication process. To take into account the variability between antennas, we made a statistical analysis over the nanoparticles designed to be identical. This statistical analysis serves to study the optical response of metallic structures as a function of fabrication uncertainties.

According to the first qualitative observations on the resonance behavior of such nanoantennas, we oriented the first statistical analysis to extract the peak intensity for each luminescent spot on each image. An intensity distribution is therefore excerpted for the case of a 30 nm gap, and no gap (see columns in Figure 6), and for p- and s-excitation polarizations (see rows in Figure 6). Similar studies on the monomers served as a reference for polarization effects and allowed the suppression of possible substrate effects. The resulting histograms are depicted in insets (a_2 – d_2) of Figure 6 for the dimers and insets (a_3 – d_3) for the monomers. We thus confirmed the isotropic behavior of the monomers, where the polarization ratio (i.e., the ratio of the p-detected over the s-detected polarization) is extracted to be around unity for both p- and s-polarized excitation.

For the dimers with the two considered gap sizes, the luminescence distribution is shifted toward the higher intensity values for the p-polarized luminescence (with respect to the s-polarized luminescence). This is valid for both excitation polarizations, but the effect is more pronounced for the resonant case (i.e., dimers with a 30 nm gap) with p-polarized illumination and p-polarized detection. This is expected as the localized plasmon excitation is involved in the process as illustrated, in the insets of Figure 2, by the electric field amplitude in the near field of the dimers. Indeed, for the 30 nm gap, the p-polarized excitation leads to a strong coupling between the local charges of each gold particle constituting the nanoantenna. By opposition, the local charges of the individual particles are independently excited under s-polarized excitation. For the no gap dimers, we made similar observations. However, the strong coupling for p-polarized excitation is far less pronounced. This is foreseen as the particles do not couple with each other but act as a unique elongated particle.

In a second statistical analysis, we concentrated on the polarization ratio distribution extrapolated from the luminescence peaks in Figure 6. The polarization ratio is defined as the ratio of the p-polarized over the s-polarized luminescence intensity. We seek here to quantify the polarization effect using the polarization ratio. This is illustrated in Figure 7(a) for the 30 nm gap dimers and (b) for the

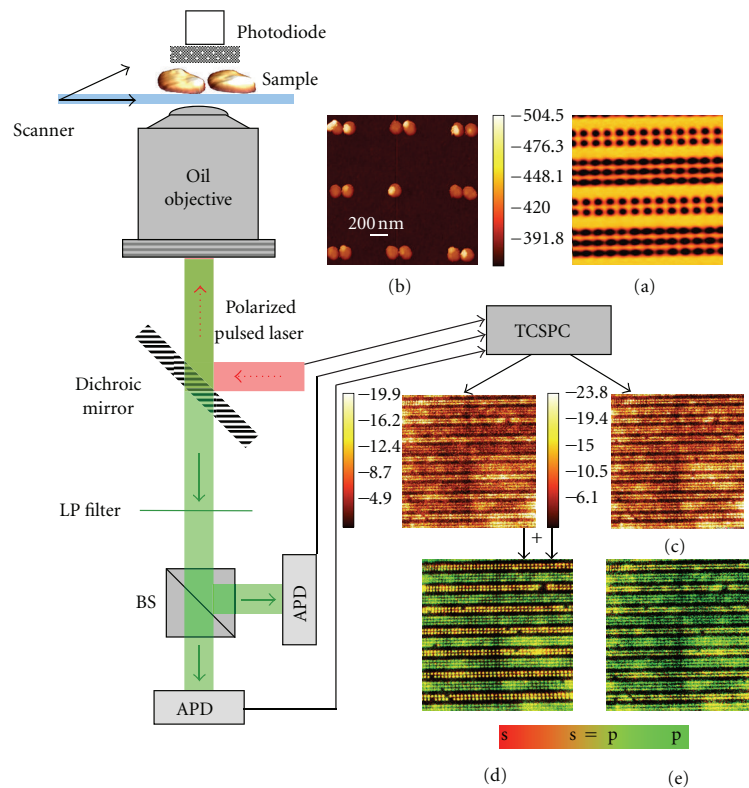


FIGURE 5: Confocal microscope with single-molecule detection capability. A pulsed laser serves as the excitation light incident on the sample via a dichroic mirror and an oil immersed objective (numerical aperture 1.3). The luminescence EPI-generated by the sample is collected through the objective, and then directed through the dichroic mirror and long-pass (LP) filters toward the detectors. The detectors are avalanche photodiodes (APDs), detecting the two crossed-polarization components of the luminescence. These components are formerly separated by a polarizing beam splitter (BS) and recorded via a time-correlated single-photon counting (TCSPC). A photodiode is also placed above the sample, to collect simultaneously the transmitted field as in (a). The piezo scanner, associated with the feedback controller, allows acquiring point-by-point images in the xy -plane of the sample, as illustrated by the two images in (c). A composed image from the images in (c) is then generated for p- (inset d) and for s-polarized (inset e) excitation. The inset (b) is a selected AFM image of one of the explored samples.

no-gap ones. In Figure 7(a), the polarization ratio ranges between 1.2 and 5.7 for p-polarized excitation and between 1.2 and 2.4 for s-polarized excitation, whereas in Figure 7(b), the polarization ratio ranges between 1.3 and 2.9 for p and between 1.1 and 2.5 for s-polarized excitation. This leads to an average ratio for the 30 nm gap of 3.1 for p-polarized excitation against 1.6 for s-polarized excitation, whereas in the no-gap case, the average is 1.8 for p against 1.4 for s.

An averaged 3-fold enhancement is hence shown with respect to the monomers (close to unity, independently of the excitation polarizations), exhibiting a maximum 6-fold enhancement, for some of the dimers. This is in agreement with the reported 100-fold enhancement using two-photon luminescence on bowties [11] and the 10-fold enhancement measured in TPL [61]. The weaker increase also observed for the nonresonant case with p-polarized excitation may be attributed to the elongated shape of the

dimers. For s-polarized excitation, no noticeable difference is seen with respect to the gap size. This can be explained by the excitation of two independent dipoles that do not interact. Furthermore, this statement is reinforced by the actual measurement of values close to 1 in the s-polarized detected luminescence, approaching the monomer behavior.

To conclude, luminescence of dimer-like nanoantennas was measured under picosecond pulsed excitation at relatively high excitation power compared to typical fluorescence measurements, highlighting (i) the low intrinsic luminescence of the nanoantennas and (ii) the wide distribution from one antenna to another. The effect of excitation polarization and gap size was also investigated. This preliminary study provided insights into understanding the local response of such metallic nanoantennas and may help to understand the nanoantenna-single molecule coupling, as reported below.

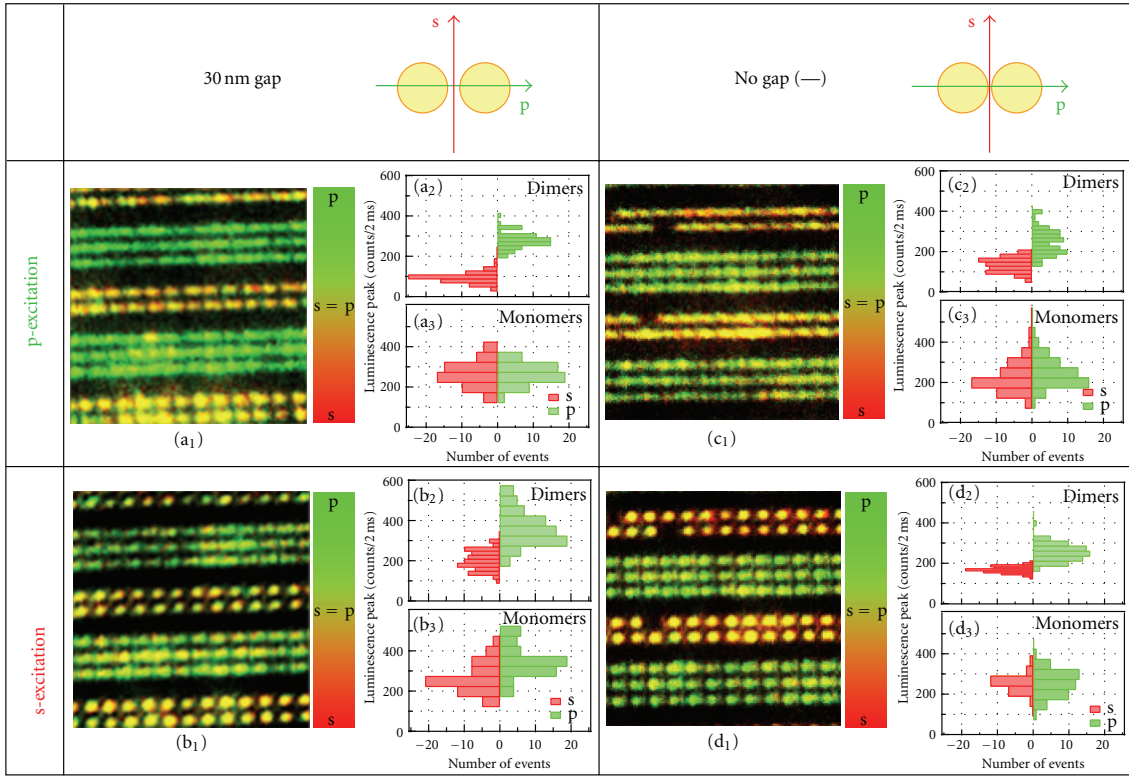


FIGURE 6: Luminescence measurements of single gold dimers with a gap of 30 nm (a and b) and with no gap (c and d). The figures (a and c) illustrate the luminescence of the structures when illuminated with p-polarized light (i.e., parallel to the long axis of the dimers). Figures (b and d) show the same results for s-polarized excitation light (perpendicular to the dimer axis). (a₁ to d₁) Show luminescence images of a $10 \times 10 \mu\text{m}$ scanned area. The color scale gives the polarization state of the detected field. (a₂ to d₂) and (a₃ to d₃) Show distribution of the luminescence peak for dimers (over 60 dimers were considered for each case) and monomers (over 50 monomers were considered for each case), respectively.

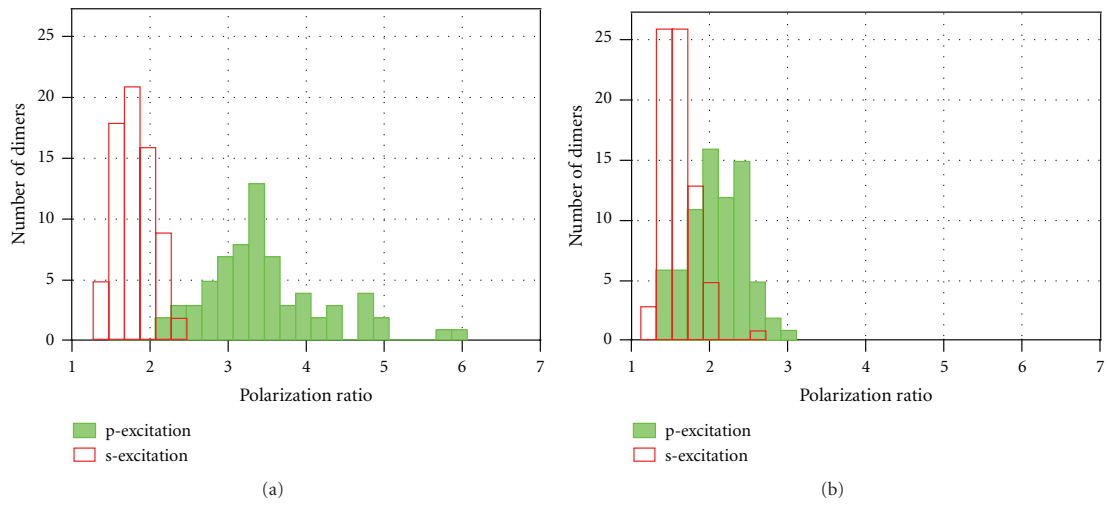


FIGURE 7: Distribution of the polarization ratio in detection (p-polarized over s-polarized luminescence) for about 60 dimers illuminated under p- or s-polarized light. (a) is for the dimers with 30 nm gap and (b) for the dimers with no gap.

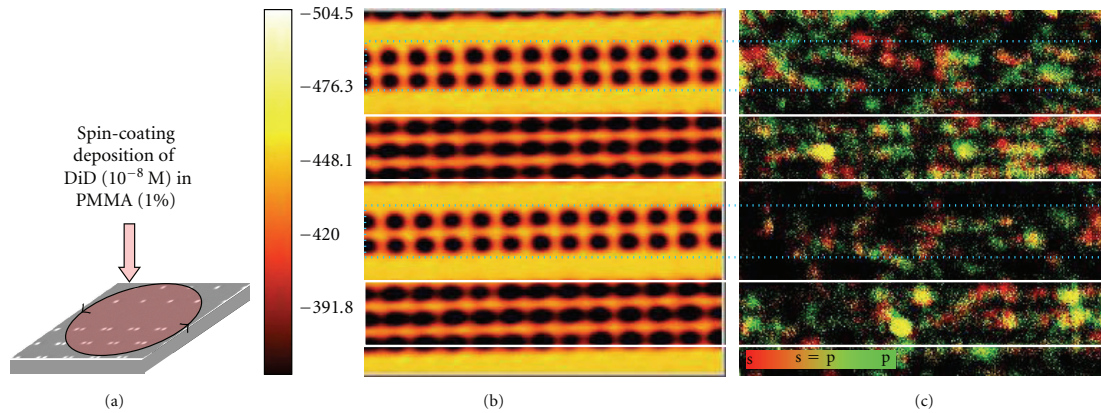


FIGURE 8: (a) Scheme of a random deposition of molecules over samples as described in Figure 4(a). (b) Optical transmission microscopy image and (c) fluorescence microscopy image. The white and blue squares highlight the dimer and monomer regions, respectively. The color scale in (c) indicates the polarization as given in Figure 6.

4. Fluorescence of Molecules at Metallic Nanoantennas

After imaging the luminescence of individual nanoantennas, we exploit single fluorescent molecules as nonperturbative vectorial point detectors to map the local photonic density of states, with nanometric precision [97]. We have previously demonstrated this procedure for a metal Fabry-Pérot-like cavity [80]. In that study, the measured spatial fluorescence lifetime variations were shown to map the local density of states inside the cavity, provided intrinsic molecular lifetime variations were taken into account. Hereto, individual fluorophores are randomly spread over the sample and are studied in terms of molecular position, orientation, and fluorescence brightness.

As already mentioned in Section 2, the plasmon resonances in metallic nanoantennas are associated with an absorption peak and a localized field enhancement. The proximity of a metallic nanoantenna or nanostructured film is likely to affect the excitation and emission processes of a fluorophore, especially under the plasmon resonance conditions.

In this section, we use the fluorophore properties to probe the local field of the metallic gap nanoantennas. The optical characterization was carried out using the same home-built inverted confocal microscopy setup with single-molecule sensitivity described in Section 3. The samples were excited using a pulsed laser (90 ps, 20 MHz repetition rate, 1 kW/cm^2) at a wavelength of 635 nm, optimum to the excitation spectrum of the fluorophore and at a power considerably lower than in Section 3. The collected fluorescence light was separated from the excitation beam using a dichroic mirror and a long-pass filter assembly and subsequently split into two orthogonal polarization directions, each of which was focused onto the detection area of an APD. Transmitted light was simultaneously detected using a photodiode to identify the dimer series from the monomers as in Section 3

and Figure 8(b). On the previously studied nanoantennas arrays, a solution of DiD (1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethylindodicarbocyanine) molecules in a PMMA (polymethyl methacrylate) matrix was then spin-coated over the nanoantennas, as seen in Figure 8(a). In the intermediate regions with no antenna in Figure 8(c), the fluorophore emission was evaluated to be at the single-molecule detection level as expected. In the regions where nanoantennas are present, one can observe higher emission intensity. Furthermore, in the dimer regions, the average emission intensity is even higher than in the monomer regions (see Figure 8(c)). This may be due to an enhancement of single-molecule excitation and emission by the antenna. However, the gold luminescence signal, despite the weak excitation power (compared to the excitation power used in Section 3), may be detectable, or the random deposition of the single molecules is not homogeneous because of the topographic presence of nanoantennas.

In order to investigate the separate contributions of dimer nanoantenna intrinsic luminescence and molecular fluorescence in more detail, we turned to a perylene dye that we used in previous studies because of its excellent photostability [98, 99]. This dye allows for observation times up to minutes and in addition shows an on-off switching (blinking) on timescales of seconds [99] which facilitates measuring the separate responses. In order to match the nanoantenna response to the greener (compared to DiD) wavelength spectrum of the perylene dye (excitation around 565 nm), the thickness of the nanoantenna dimers was increased to 60 nm. This shifts the dimer resonance spectrum to the same wavelength range as the perylene fluorescence. We spin-coated a 50 nm layer of perylene in PMMA over the substrate containing the antennas. Samples were then excited using pulsed (280 fs, 80 MHz repetition rate) laser illumination (Coherent Mira 900-F pumped by a Coherent Verdi V-18, with an APE optical parametric oscillator and an APE pulse picker set at a 1 in 20 picking

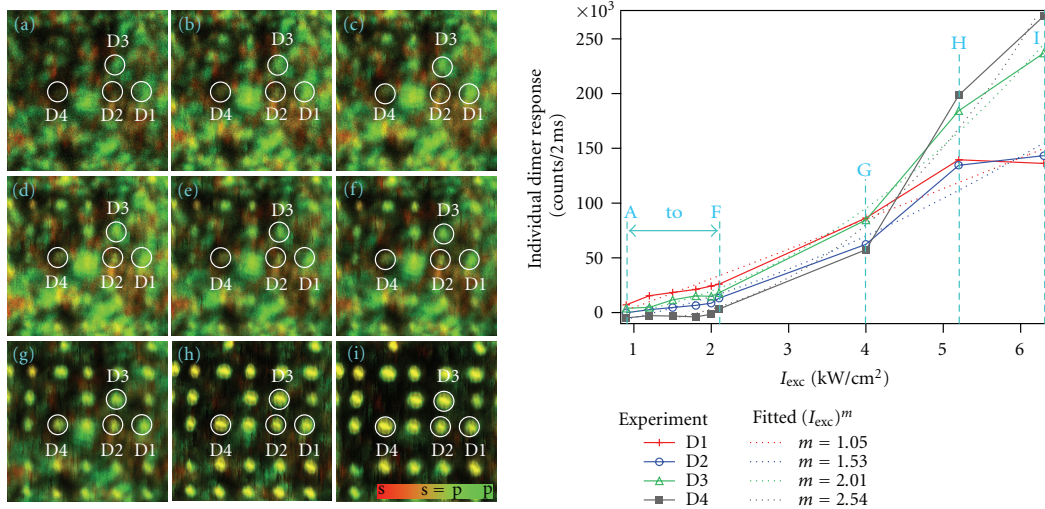


FIGURE 9: Femtosecond pulsed excitation over gold dimers. The excitation wavelength is fixed at 565 nm, and its power density is varied from 0.9 (a) to 6.3 kW/cm² (i). The dedicated sample here is a 100 × 100 μm array of dimers with a 100 nm diameter, a 30 nm gap, and a 60 nm thickness, that matches the excitation wavelength. A 50 nm layer of perylene in PMMA is spin-coated over the gold dimers as in Figure 4(a). The graph displays the individual response of selected dimers (circled on the image series) as a function of the excitation power. From one dimer to another, one can see various power dependences of the signal, going from close to linear behavior (for D1) to overquadratic one (in D3 and D4).

ratio) and with circular polarization. As described above, the collected fluorescence light was separated from the excitation beam using a dichroic mirror and a 575 nm long-pass filter before being routed toward two cross-polarized APDs. Varying power densities from 0.9 kW/cm² (Figure 9(a)) up to 6.3 kW/cm² (Figure 9(i)) were used. In Figure 9, we display a series of images of the same region of the sample illuminated with increasing powers. Note that the molecular concentration used here is slightly higher than what is typically used for single-molecule fluorescence experiments so that several fluorophores may be excited at each position. From these images, we extracted the individual response of four dimer-molecule assemblies D1 to D4 and plotted as a function of incident power density (Figure 9). We clearly highlighted the linear behavior at low power (density < 2 kW/cm²) mainly due to the molecular fluorescence. As the power increases, the dimer contribution is evolving going from linear to quadratic. In addition, at higher powers, the nanoantennas response becomes predominant with behavior from quadratic to supraquadratic varying from antennas to antennas. The broad distribution between dimers induced again a large distribution in the nonlinearity level m (with a main contribution for $m \approx 2$ over all dimers imaged here). This is to be expected, as the local field enhancement is particularly conducive to the enhancement of nonlinear processes such as two-photon absorption. Furthermore, enhancements are expected to be stronger under two photon excitation since its rate varies as the square of the local field intensity. Non-linear absorption processes also need a high-power density explaining our observation of a non-linear response for high-power density. Thus, an excitation

power sweep may serve to unravel molecular response from the nanoantennas in order to map the latter positions in densely coated samples. We now turn to measurement of the fluorescence lifetime in the low (~ 2 kW/cm²) excitation regime.

Figure 10 shows a fluorescence image of a sample with a concentration of perylene molecules slightly higher than concentration typically used for resolving fluorescence from single molecules. Many spots in the sample appear single-colored indicating polarized fluorescence emission and thus the presence of only one or few molecules. Upon close inspection, a regular pattern of spots, reminiscent of the array of nanoantennas, appears, some of which are clearly brighter than the average spots. This brighter appearance may result from antenna-enhanced emission, locally higher concentrations of perylene (induced by the topography presented by the dimers during spin-coating), or a joint signal of molecular fluorescence and nanoantenna luminescence. In Figure 10, we present intensity time trajectories recorded at two positions that correlate with positions of dimer nanoantennas. These positions are indicated with numbered circles in the image. Both trajectories show blinking between different intensity levels in the first 10 to 20 seconds, together with discrete, permanent steps to a lower intensity, reminiscent of stepwise photobleaching of each of the perylenes. This blinking and stepwise bleaching is a clear indication of the presence of our perylene molecules [99]. From the number of discrete intensity levels, we can determine the number of molecules excited by the diffraction-limited laser focus. For instance, four separate intensity levels are identified in the first 20 seconds of

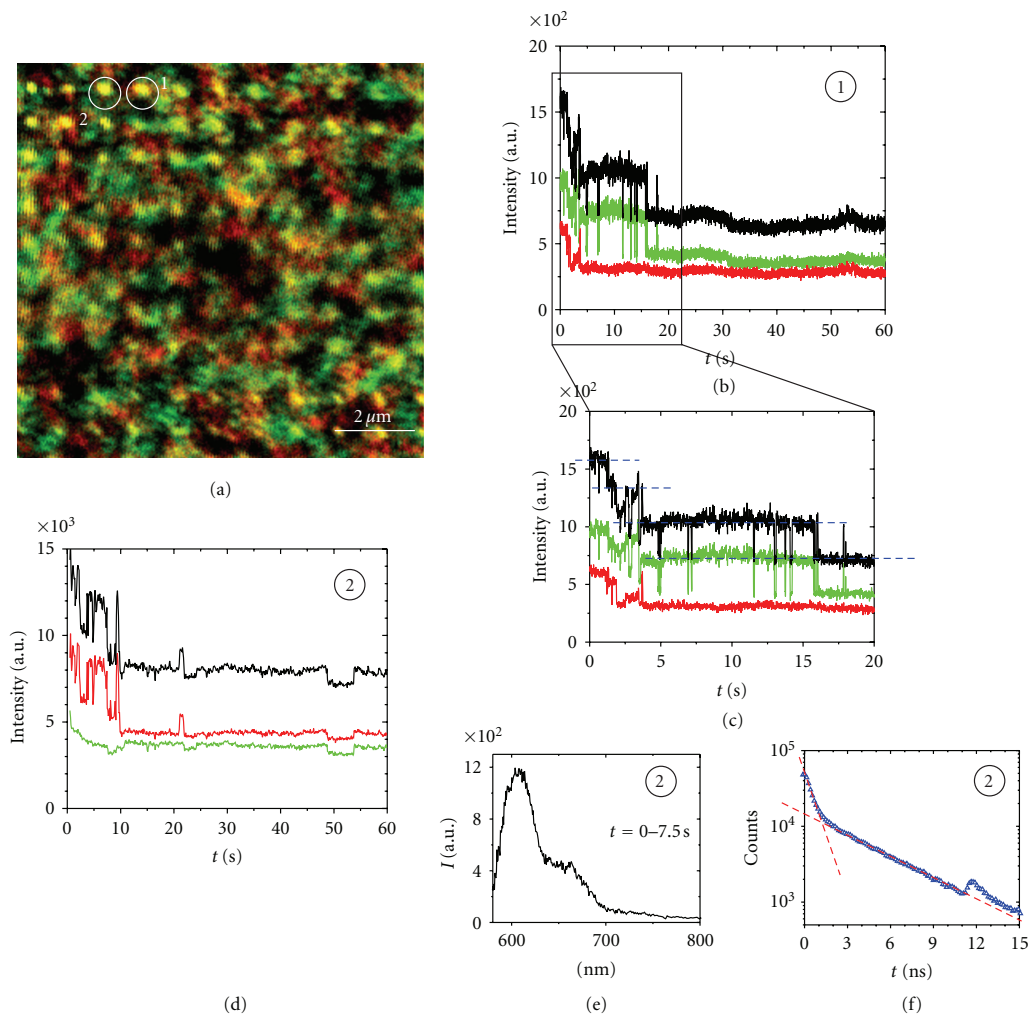


FIGURE 10: (a) Fluorescence image of perylene fluorescent molecules spin-coated on a substrate with dimer and monomer nanoantennas. (b) Fluorescence intensity trajectory measured at the position is indicated with circle numbered 1 in (a). Red and green trajectories indicate signals with orthogonal in-plane polarizations, while the black line indicates the total intensity. The intensity trajectory at position (1) shows a clear multilevel intensity blinking and bleaching reminiscent of molecular fluorescence. (c) Zoom in to the first 20 s where the four intensity levels are indicated with dashed blue lines. (d) The intensity trajectory measured at position number 2 in (a) displays similar blinking. (e) The fluorescence spectrum is recorded in the initial 7.5 s of the trajectory at position 2, with the spectra measured between $t = 30$ and $t = 60$ s subtracted. The resulting spectrum is a typical emission spectrum of our perylene molecule. (f) Fluorescence lifetime is measured at position 2. Dashed lines in the lifetime graph indicate exponential fits with lifetimes of $\tau_1 = 0.4$ ns and $\tau_2 = 5$ ns, respectively.

trajectory (1), as indicated in the figure. Of these, the three highest intensity levels show the discrete switching, while the fourth level remains continuous with broad variations on a 5–10 seconds timescale. We attribute the discrete switching behavior to the presence of three perylene molecules, while the fourth level constitutes a background signal that was present without blinking over observations as long as several minutes. Note also that the polarization anisotropy of the emitted fluorescence is different for the different intensity levels. Due to the fixed molecular orientation, and thus fixed transition dipole orientation, in the polymer matrix, this

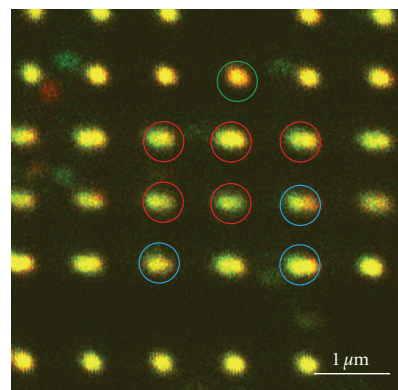
again indicates that the discrete intensity steps result from individual molecules switching on and off.

The trajectory recorded at position (2) displays a similar blinking before the signal falls to a continuous background. The small stepwise variations that are present in the background signal at $t \sim 20$ s and $t \sim 50$ s may result from molecules that are at the rim of the laser focus and are thus only weakly excited. In general, we observed similar trajectories with an initial discrete switching between typically one to three intensity levels and a remaining persistent continuous background signal for many different positions. All these

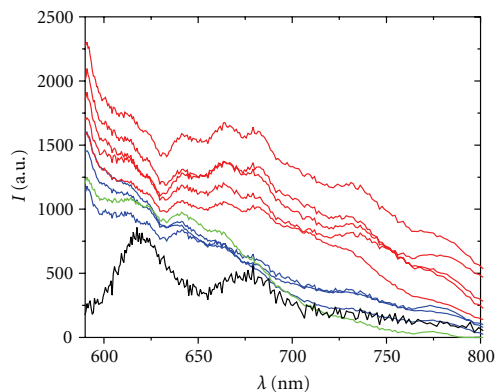
positions coincided with the regular pattern of the nanoantennas array. Measurements at positions outside the antenna array yielded similar molecular fluorescence blinking but without this strong background signal. Thus, we attribute the persistent background signal to the presence of the dimer nanoantenna.

For all positions, fluorescence intensity spectrum and fluorescence lifetime were measured simultaneously with the intensity trajectory. For position (2) in Figure 10, we present the fluorescence spectrum recorded over the first 7.5 seconds of the trajectory. Here, the spectrum recorded for the background signal was subtracted, which yields a typical perylene emission spectrum. This again constitutes a strong indication that the initial intensity switching results from the presence of a perylene molecule. In the lower right panel of Figure 10, also the fluorescence decay curve (recorded from the photon arrival times after the laser trigger pulse) constructed from the 60-second trajectory is indicated. Here, we observe a clear biexponential decay with a fast component (measured lifetime $\tau_1 = 0.4$ ns, close to our instrument response and a slower component with $\tau_2 = 5.0$ ns). The 5.0 ns lifetime is typical for our perylene dye in PMMA [98], while the fast component is attributed to the nanoantenna background signal. Similar decay curves with a fast component limited by our detector response and a slower component with typical perylene fluorescence lifetime were measured for all intensity trajectories that displayed the initial discrete fluorescence switching. From the fact that the measured fluorescence lifetimes are comparable to the regular (i.e., without nanoantennas) perylene lifetime, we conclude that these molecules are not coupled to the nanoantenna. The fast component of course may result from either antenna-coupled molecular emission or from the intrinsic luminescence of the nanoantennas. To resolve this latter issue, we reduced the molecular concentration to $\sim 10^{-8}$ M, a typical concentration for single-molecule fluorescence experiments. In this case, the dye dissolved in toluene was first spin-coated (i.e., without PMMA), while a PMMA solution in toluene was spin-coated afterwards to coat with a protective ~ 50 nm thick layer of polymer. With this procedure, we expect topographic effects, that is, capillary interactions, during spin-coating of the perylene solution to draw the molecules to the nanoantennas. Given the overall low concentration of perylene molecules, even in this case we expect only a few nanoantennas to be coupled with a molecule. In Figure 11, a typical fluorescence image from an area with nanoantennas is shown.

Fluorescence spectra were recorded at different nanoantenna positions as indicated in Figure 11. All spectra show a resonance below 620 nm (overlapping with the molecular excitation and emission wavelength as anticipated) and extend into the red part of the wavelength spectrum. All nanoantenna spectra show a dip at 630 nm. We grouped our measured dimer antenna spectra in two groups based on the appearance of the fluorescence spectra beyond this 630 nm dip. The group indicated with red curves extends deep into the 700 nm range with three broad peaks at equivalent positions between 630 nm and 700 nm. Compared to the molecular fluorescence spectra also indicated in Figure 11,



(a)



(b)

FIGURE 11: (a) Fluorescence image of a nanoantenna array with low concentration of perylene molecules. Bright spots indicate the positions of nanoantennas. First two rows and the lowest row are monomer antennas, while the middle three rows are dimer antennas. (b) Fluorescence spectra for eight dimer positions and one monomer position from the image in (a). The spectra with red lines correspond to red-encircled spots in the image, blue curves to the blue-encircled spots, and the green curve to the monomer position. The black curve indicates a typical perylene fluorescence spectrum recorded for a single molecule outside the nanoantenna array.

we can see that the nanoantenna response shows a good overlap with the molecular resonance. The curves indicated in blue show a faster decay below 700 nm and are reminiscent of the monomer spectra indicated with the green curve. Thus, we attribute these latter to geometrical artifacts (such as fused dimers) and assume the red curves to result from proper gap dimers. For all these positions, fluorescence lifetime was measured simultaneously, and this always resulted in a fast, $\tau \sim 0.5$ ns decay without any sign of slower component resulting from uncoupled molecules. In addition, the intensity trajectories were similar to the background signal presented in the respective panels in Figure 10. Similar behavior was observed for several tens

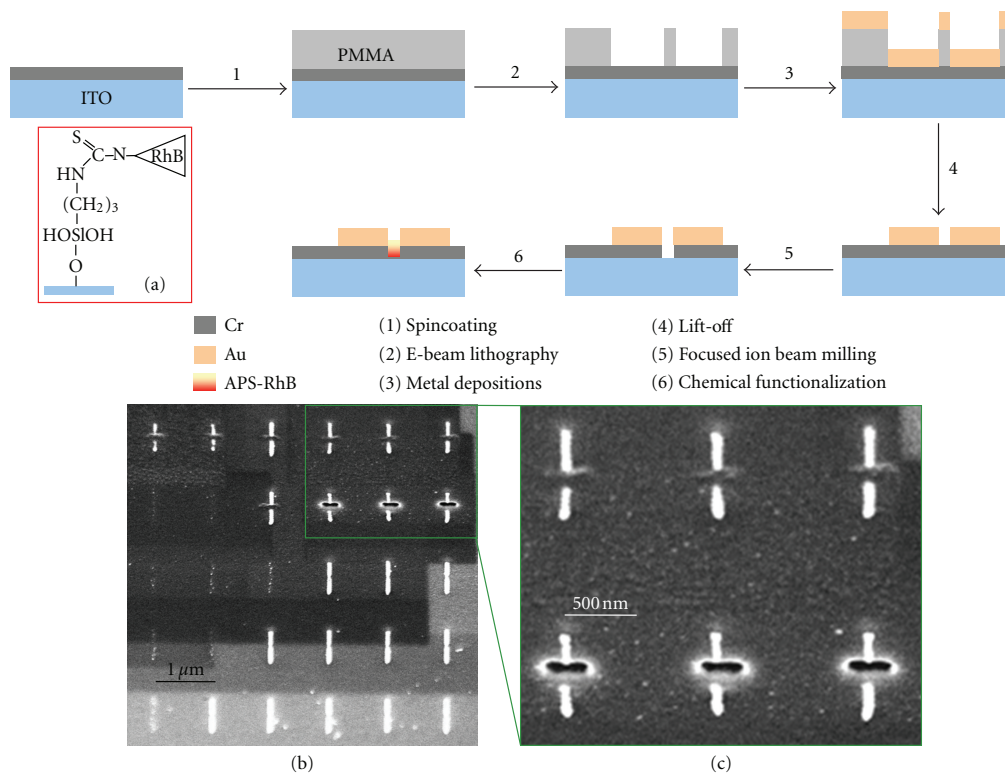


FIGURE 12: Schematic outline of the fabrication procedure of a molecular plasmonic nanoantenna involving the consecutive application of electron-beam lithography, focused ion beam (FIB) milling, and localized chemical surface functionalization. The inset (a) displays the surface grafting of a Rhodamine B (RhB) fluorophore onto the ITO substrate. The FIB step (step 5) is represented by the SEM images in (b) and (c) where the gap is milled either through a few nanometers of chromium only (top row in (c)) or all the way to the ITO layer (bottom row in (c)).

of nanoantenna positions, where statistically a majority of these are expected not to be coupled to molecules. While few of the recorded fluorescence spectra could result from a strongly coupled antenna-molecule system, such fluorescence measurements fail to discriminate between the signal of a coupled system and the intrinsic luminescence of the dimer nanoantennas. Note that the comparatively higher luminescence signal for this system compared to the previous DiD system, may result from the shorter pulse length, and thus higher instantaneous power density, in the perylene experiments (280 fs as compared to 90 ps). Finally, we want to note that in this strong coupling regime, molecules coupled to an antenna would predominantly radiate via the antenna modes. Thus, molecular positions can only be retrieved in a weaker coupling regime. In this case, however, the fact that both molecular lifetime distribution and nanoantenna field strength distribution (see Section 3) have to be statistically accounted for makes that hundreds of positions need to be measured which is a laborious task. Thus, we can conclude that only an a priori positioning of fluorescent molecules at well-defined positions with respect to the nanoantenna can solve these issues. In the next section,

we will present a fabrication scheme with which this could be achieved.

5. Dedicated Positioning of Molecules in the Nanoantenna Gap

To tackle the issues presented above, we devised a fabrication procedure for molecular plasmonic nanostructures where functional molecules can be placed at a predefined position which is the gap of the nanoantennas. Luminescence measurements were thereafter carried out as a proof of principle.

Our methodology relies on the use of two distinct conductive layers which allows the consecutive, high-resolution application of different charged particle lithography techniques, in our case electron-beam lithography and focused ion beam milling. The top conductive layer furthermore serves both as a deposition and adhesion layer for the plasmonic structure and as a mask for a final chemical surface modification step, which functionalizes the exposed parts of the underlying conductive material. An outline of the fabrication procedure is given in Figure 12. First, we

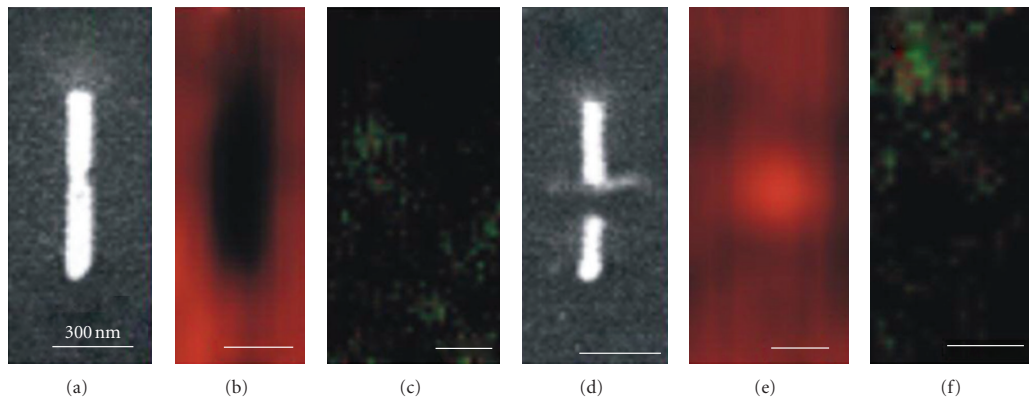


FIGURE 13: (a–c) Gold nanoantenna not exposed to FIB milling after surface functionalization: (a) SEM image, (b) optical transmission microscopy image, and (c) fluorescence microscopy image. (d–f) Same respective images for a gold nanoantenna where the gap size had been increased by FIB milling but without exposing the lower ITO layer.

evaporate a 80 nm thick layer of indium tin oxide (ITO) onto a glass cover slide. The ITO layer is overcoated with an approximately 10 nm layer of chromium by evaporation. The use of optically transparent ITO allows for light microscopy in both reflection and transmission mode and thus makes the fabrication scheme compatible for applications relying on enhanced detection of, for example, fluorescence or Raman scattering signals. Gold nanoantennas were created on the Cr layer with the process described in Section 2 (Figure 1), the Cr layer replacing the Ti adhesion layer. The nanoantennas consist here of two equally sized gold rods ($l \times w \times h = 300 \times 80 \times 40$ nm) with the short ends facing at a separation of 30 nm. Examples of such gold nanoantennas are given in the bottom row of Figure 12(b) or closely in Figure 13(a).

Next, we use focused ion beam (FIB) lithography to mill a rectangular, 200 nm long, 50 nm wide hole into the Cr layer, cutting the nanoantennas halfway, that is, at the gap. This increases the gap size of exposed nanoantennas to approximately 50 nm (see Figure 12(c)). The FIB milling finally uncovers the underlying ITO substrate (step 5 in Figure 12). These exposed ITO areas on the substrate can be selectively functionalized using a surface grafting procedure that exploits the chemical contrast between metal (Cr) and oxide (ITO) areas. If necessary the Cr surface can be passivated by applying a coating reaction prior to FIB milling. We functionalized the exposed ITO area in the gap between both gold bars with a Rhodamine dye derivative. Rhodamine dyes are often used both as fluorescent markers because of their high quantum yield and photostability and as model probes for surface-enhanced Raman scattering studies. First, isothiocyanate Rhodamine B (RhB) was linked to the silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxysilane (APS). The ITO areas are then reacted to the APS-RhB construct (see Figure 12(a)) under ammonia-catalyzed conditions [100]. Samples were thoroughly rinsed with ethanol to prevent absorption of APS-RhB onto the Cr surface upon drying.

The resulting nanostructure is indicated in Figure 12 after step 6.

After APS-RhB reaction, gold nanoantennas were analyzed using the previously described high-resolution (single-molecule sensitivity) confocal microscopy setup in both transmission (excitation light) and reflection (fluorescence light) modes. Nanoantennas not exposed to FIB milling are visible due to decreased transmission, but do not show fluorescence (Figures 13(b) and 13(c)). Milling a gap in the nanoantenna and a small indentation in the Cr-layer without exposing the ITO substrate (Figures 13(d), 13(e), and 13(f)) leads to a corresponding small increase in transmission, at the location of the indentation in between the gold rods. However, no change in fluorescence signal from background level is observed, indicating negligible absorption of APS-RhB onto the Cr surface. We have used a range of FIB milling times and beam doses, which leads to various indentation depths in the Cr layer, but a fluorescence signal was only observed when the transmission signal indicated removal of the Cr layer. At this point, transmission increased about 6-fold compared to transmission through the non-FIB-milled Cr areas.

Figure 14 shows results for nanoantennas where FIB milling completely removed the Cr layer, leading to local exposure of ITO. Removal of the Cr layer is evidenced by the increase in the transmission signal, and RhB-functionalization of the ITO in the gap gives rise to a strong fluorescence signal. The width of the Gaussian fluorescence profiles is 310 nm, that is, diffraction limited. This is in correspondence with the projected gap size of 200×50 nm. Note that the alignment of the FIB area with nanoantenna gap is not optimal so that antennas are partly cut. The differences in fluorescence intensity between the functionalized nanoantennas can be caused by variations in the number of RhB molecules. In principle, this could also be caused by the field enhancement variations but given the relatively large gap sizes and the fact that antennas are

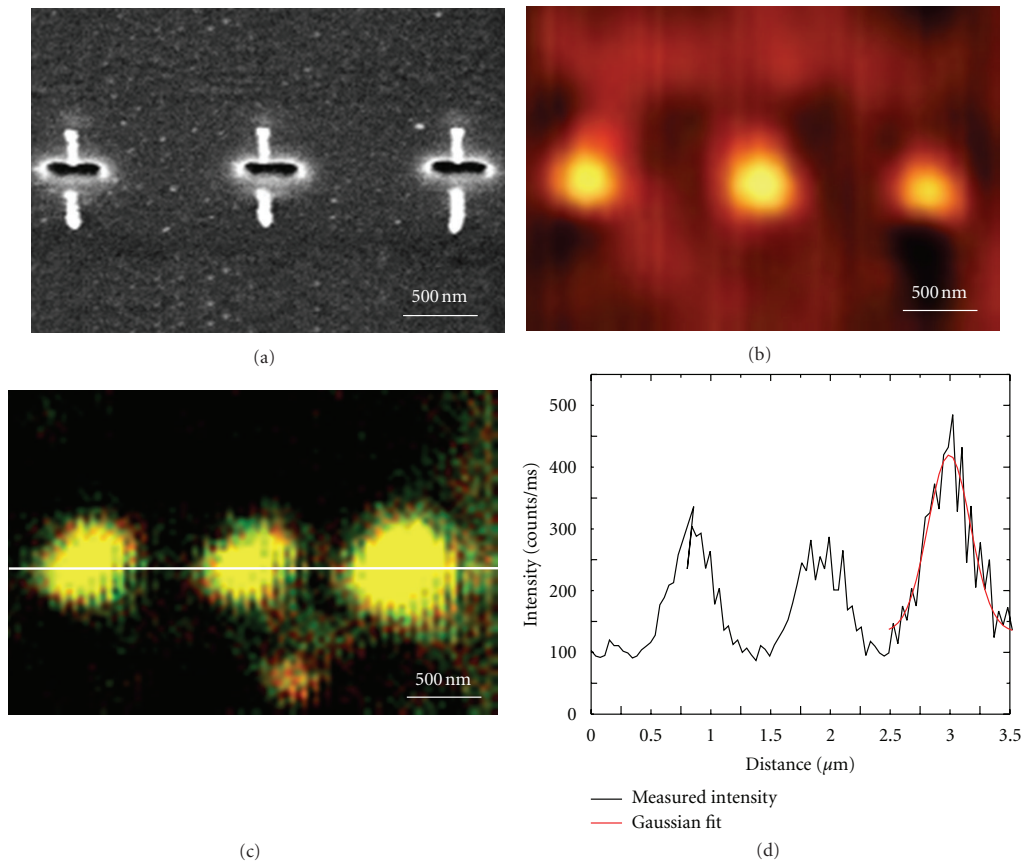


FIGURE 14: (a) SEM image of gold nanoantennas after FIB milling through the Cr layer and the respective images in (b) transmission and (c) fluorescence microscopy. Color scaling in (b, c) is identical to that in Figure 2 to highlight the intensity increase. The fluorescence image has been built from a red and a green channel-denoting orthogonal polarization directions. (d) Intensity profile along the white line drawn in (c) indicating that fluorescence spots are diffraction limited.

partly cut by the FIB procedure, we do not expect significant enhancement. This is also indicated by the unpolarized and thus not-antenna-coupled emission. By adjusting reagent concentrations, surface coating could be tuned to a few or single molecules per nanostructure, which would allow for a detailed and localized mapping of field enhancement properties around plasmonic nanostructures.

In summary, we have presented a fabrication procedure for the localized, sub-diffraction-limit positioning of fluorescent molecules at a designed position with respect to a plasmonic nanoantenna. Initial results indicate the feasibility of the approach, which relies on the combined use of electron-beam and focused ion beam lithography, together with chemical surface modification. The use of two distinct conductive layers, of which the upper one serves as a mask for the chemical functionalization, allows both lithography techniques to be applied at high resolution, opening the way to sub-20 nm patterning. Further work should aim at demonstrating the technique at this resolution and at improving alignment with the nanoantennas. This would give the

possibility to unambiguously map the local field around plasmonic nanostructures, but also provide the way for creating active molecular plasmonic nanodevices for, for example, high-resolution chemical and biological sensing, light harvesting, and nanophotonic components.

6. Conclusions and Perspective

Gap nanoantennas composed of double identical rods separated by a nanometric gap were first fabricated by electron beam lithography before being theoretically investigated and experimentally characterized by far-field spectroscopy. In a preliminary study, arrays of gap nanoantennas with various aspect ratios and gap sizes were considered and their optical response recorded. The local field in the close vicinity of the nanoantennas was then evaluated by luminescent measurements using a confocal microscope with single-molecule detection capability. Polarization effects were then explored. We observed luminescence predominantly polarized along

the dimer axis with an average enhancement up to 3-fold. This is in agreement with previous work reporting 10-fold enhancement on similar arrays using two-photon luminescence measurements. These prior studies give insights into the local response distribution of such metallic nanoantennas and constituted a strong guiding line when tackling the issue of nanoantenna-single molecule coupling.

It is crucial to understand antenna-molecule coupling as these hybrid systems receive increasing attention in fields as diverse as biosensing, imaging, or photovoltaics. As a general strategy, we used single fluorescent molecules as vectorial nonperturbative probes to map the local field of individual nanoantennas. For this task, two types of fluorophores were used. First, common DiD fluorophores were randomly deposited over the nanoantenna arrays. We observed enhancement of the fluorescence intensity caused by the presence of nanoantennas. However, and despite the low excitation power used in the experiment, it was difficult to dissociate the molecular fluorescence from the intrinsic gold luminescence signal. In addition, the presence of the nanoantennas could disturb the homogeneity of the fluorophores on the samples, precluding quantitative analysis. To discriminate between the fluorophore and the nanoantenna contributions to the fluorescence signal, we subsequently utilized perylene molecules as photostable fluorophores. They permitted longer observations (up to minutes). In addition, they exhibit an on-off switching on a timescale of seconds. These combined features eased the discrimination between the molecular and nanoantenna contribution to the fluorescence signal. We then carried out fluorescence measurements at different excitation power. Due to the different power laws followed by linear molecular fluorescence and two-photon excited luminescence from the nanoantennas, we were able to discriminate these two contributions. Fluorescence spectroscopy and lifetime measurements were then carried out on the nanoantenna-molecule system. The lifetime measurements revealed a biexponential decay with a fast component $\tau_1 = 0.4$ ns (close to the system temporal resolution) attributed to the nanoantennas background and a typical $\tau_2 = 5.0$ ns typical of perylene in PMMA. From the insensitivity of the latter decay to the presence of the nanoantennas, we conclude that the molecules under investigation were not coupled to nanoantennas. By cons, the fast component is linked to the nanoantennas whether via antenna-coupled molecular emission or as a result of the intrinsic antenna luminescence. Even working at low concentration, and therefore being less influenced by the topographic artifacts, we expected to have only rare antenna-molecule coupling events. Furthermore, we note that any molecule coupled to an antenna should reemit via the antenna modes, and therefore a large number of positions have to be evaluated to take into account the broad distributions in the molecules' lifetime and in the dimers' luminescence. To overcome this issue, we proposed a hybrid system composed of a nanoantenna and a molecule with well-controlled position. Its feasibility was demonstrated using a process involving electron beam and focused ion beam lithography, followed by chemical surface modification. This opens up new routes toward the local 3D

mapping of local field in the vicinity of metallic nanoantennas as well as active plasmonic nanodevices, where the relative positioning remains a burden. This has tremendous applications in the numerous currently hot topics such as the development of nanophotonic components, bio- and chemical sensing, imaging, light-harvesting mimicking systems, or hybrid photovoltaic cells design.

Acknowledgment

The authors would like to thank: Professor Ali Passian at the Oak Ridge National Laboratory in Tennessee for providing the theoretical results illustrated in Figures 2 and 3 of Section 2; Frans Segerink at University of Twente and M. J. Lopez Bosque at the Parc Científic de Barcelona for FIB-milling; Petru Ghenuche and Gabriel Sanchez-Mosteiro at ICFO-Barcelona for e-beam lithography and confocal microscopy, and A. van Blaaderen for use of laboratory facilities. This work was supported by the EU Network of Excellence Plasm Nano Devices (WP 19.8.2). Niek van Hulst acknowledges funding by the European Specific Target Research Project (STRP) ASPRINT, the Spanish MICINN program CONSOLIDER CSD2007-046, Fundacio CELLEX Barcelona and the EU ERC Grant No. 247330. Aude L. Lereu acknowledges the Centre National de la Recherche Scientifique.

References

- [1] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical antennas," *Advances in Optics and Photonics*, vol. 1, pp. 438–483, 2009.
- [2] L. Novotny and N. F. van Hulst, "Antennas for light," *Nature Photonics*, vol. 5, pp. 83–90, 2011.
- [3] C. Girard and E. Dujardin, "Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures," *Journal of Optics A*, vol. 8, supplement 4, pp. S73–S86, 2006.
- [4] F. Wang and Y. R. Shen, "General properties of local plasmons in metal nanostructures," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 20, Article ID 206806, 2006.
- [5] C. Girard, "Near fields in nanostructures," *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 8, pp. 1883–1933, 2005.
- [6] S. A. Maier and H. A. Atwater, "Plasmonics: localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 1, Article ID 011101, pp. 1–10, 2005.
- [7] H. Cang, A. Labno, C. Lu et al., "Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging," *Nature*, vol. 469, no. 7330, pp. 385–388, 2011.
- [8] P. Ghenuche, R. Quidant, and G. Badenes, "Cumulative plasmon field enhancement in finite metal particle chains," *Optics Letters*, vol. 30, no. 14, pp. 1882–1884, 2005.
- [9] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, "Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 27, pp. 13214–13220, 2005.
- [10] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto, "Photoluminescence from gold nanoplates induced by near-field two-photon absorption," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 2, Article ID 023104, pp. 1–3, 2006.

- [11] P. Mühlischlegel, H. J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, "Applied physics: resonant optical antennas," *Science*, vol. 308, no. 5728, pp. 1607–1609, 2005.
- [12] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner, "Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 1, Article ID 017402, 2005.
- [13] A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, N. R. Conley, D. P. Fromm, G. S. Kino, and W. E. Moerner, "Toward nanometer-scale optical photolithography: utilizing the near-field of bowtie optical nanoantennas," *Nano Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 355–360, 2006.
- [14] A. K. Sheridan, A. W. Clark, A. Glidle, J. M. Cooper, and D. R. S. Cumming, "Multiple plasmon resonances from gold nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 14, Article ID 143105, 2007.
- [15] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre et al., "Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates," *Nano Letters*, vol. 5, no. 8, pp. 1569–1574, 2005.
- [16] A. M. Michaels, J. Jiang, and L. Brus, "Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced raman scattering of single rhodamine 6G molecules," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 50, pp. 11965–11971, 2000.
- [17] K. Li, M. I. Stockman, and D. J. Bergman, "Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 22, Article ID 227402, 4 pages, 2003.
- [18] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006.
- [19] L. Novotny and S. J. Stranick, "Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 303–331, 2006.
- [20] L. Novotny, "Effective wavelength scaling for optical antennas," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 26, Article ID 266802, 2007.
- [21] A. Hartschuh, M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Tip-enhanced optical spectroscopy," *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 362, no. 1817, pp. 807–819, 2004.
- [22] A. Hartschuh, "Tip-enhanced near-field optical microscopy," *Angewandte Chemie*, vol. 47, no. 43, pp. 8178–8191, 2008.
- [23] E. Bailo and V. Deckert, "Tip-enhanced Raman scattering," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 5, pp. 921–930, 2008.
- [24] E. Fort and S. Grébillon, "Surface enhanced fluorescence," *Journal of Physics D*, vol. 41, no. 1, Article ID 013001, 2008.
- [25] A. L. Lereu, A. Passian, and P. Dumas, "Near field optical microscopy: a brief review," *International Journal of Nanotechnology*, vol. 8, 2011.
- [26] S. Wedge, J. A. E. Wasey, W. L. Barnes, and I. Sage, "Coupled surface plasmon-polariton mediated photoluminescence from a top-emitting organic light-emitting structure," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 2, pp. 182–184, 2004.
- [27] C. Liu, V. Kamaev, and Z. V. Vardeny, "Efficiency enhancement of an organic light-emitting diode with a cathode forming two-dimensional periodic hole array," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 14, Article ID 143501, pp. 1–3, 2005.
- [28] E. Ozbay, "Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science*, vol. 311, no. 5758, pp. 189–193, 2006.
- [29] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, and M. A. Green, "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 16, Article ID 161102, 2006.
- [30] G. Sun, J. B. Khurgin, and R. A. Soref, "Plasmonic light-emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 25, no. 10, pp. 1748–1755, 2008.
- [31] P. Ball, "Let there be light," *Nature*, vol. 409, no. 6823, pp. 974–976, 2001.
- [32] R. Corkish, M. A. Green, and T. Puzzer, "Solar energy collection by antennas," *Solar Energy*, vol. 73, no. 6, pp. 395–401, 2002.
- [33] P. J. Burke, S. Li, and Z. Yu, "Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 5, no. 4, Article ID 1652847, pp. 314–334, 2006.
- [34] K. Kempa, J. Rybczynski, Z. Huang et al., "Carbon nanotubes as optical antennae," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 421–426, 2007.
- [35] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, "Surface plasmon enhanced silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, Article ID 093105, 2007.
- [36] K. Nakayama, K. Tanabe, and H. A. Atwater, "Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 12, Article ID 121904, 2008.
- [37] S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Derkacs, and E. T. Yu, "Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 10, Article ID 104309, 2007.
- [38] C. Hägglund, M. Zäch, G. Petersson, and B. Kasemo, "Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nanodisk plasmons," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 5, Article ID 053110, 2008.
- [39] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly II, M. J. Romero, and J. Van De Lagemaat, "Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 1, Article ID 013504, 2008.
- [40] S. S. Kim, S. I. Na, J. Jo, D. Y. Kim, and Y. C. Nah, "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 7, Article ID 073307, 2008.
- [41] D. Derkacs, W. V. Chen, P. M. Matheu, S. H. Lim, P. K. L. Yu, and E. T. Yu, "Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 9, Article ID 091107, 2008.
- [42] A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Nonradiative surface plasmon assisted microscale Marangoni forces," *Physical Review E*, vol. 73, no. 6, Article ID 066311, 2006.
- [43] R. H. Farahi, A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Microscale Marangoni actuation: all-optical and all-electrical methods," *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 8-9, pp. 815–821, 2006.
- [44] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar et al., "Negative index of refraction in optical metamaterials," *Optics Letters*, vol. 30, no. 24, pp. 3356–3358, 2005.
- [45] V. M. Shalaev, "Optical negative-index metamaterials," *Nature Photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 41–48, 2007.
- [46] G. W. Bryant, I. Romero, F. J. Garcia de Abajo, and J. Aizpurua, "Stimulating electromagnetic response in coupled metallic nanoparticles for nanoscale optical microscopy and spectroscopy: nanorod-end effects," in *Plasmonics: Metallic Nanostructures and their Optical Properties*, vol. 6323 of *Proceedings of SPIE*, pp. 632313–632318, 2006.

- [47] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, and F. J. García De Abajo, "Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers," *Optics Express*, vol. 14, no. 21, pp. 9988–9999, 2006.
- [48] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. García De Abajo, B. K. Kelley, and T. Mallouk, "Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 71, no. 23, Article ID 235420, 13 pages, 2005.
- [49] I. D. Mayergoyz, Z. Zhang, and G. Miano, "Analysis of dynamics of excitation and dephasing of plasmon resonance modes in nanoparticles," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 14, Article ID 147401, 2007.
- [50] C. Dahmen, B. Schmidt, and G. Von Plessen, "Radiation damping in metal nanoparticle Pairs," *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 318–322, 2007.
- [51] S. Foteinopoulou, J. P. Vigneron, and C. Vandembem, "Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures," *Optics Express*, vol. 15, no. 7, pp. 4253–4267, 2007.
- [52] I. Olivares, R. Rojas, and F. Claro, "Surface modes of a pair of unequal spheres," *Physical Review B*, vol. 35, no. 5, pp. 2453–2455, 1987.
- [53] L. Gou and C. J. Murphy, "Fine-tuning the shape of gold nanorods," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 14, pp. 3668–3672, 2005.
- [54] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, "Local electric field and scattering cross section of Ag nanoparticles under surface plasmon resonance by finite difference time domain method," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 31, pp. 7607–7617, 2003.
- [55] S. Enoch, R. Quidant, and G. Badenes, "Optical sensing based on plasmon coupling in nanoparticle arrays," *Optics Express*, vol. 12, no. 15, pp. 3422–3427, 2004.
- [56] J. P. Kottmann and O. J. F. Martin, "Plasmon resonant coupling in metallic nanowires," *Optics Express*, vol. 8, no. 12, pp. 655–663, 2001.
- [57] H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano, "Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 10, p. 1826, 2002.
- [58] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostchev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht, "Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 26, Article ID 267405, 2005.
- [59] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, and K. Miyano, "Resonant light scattering from metal nanoparticles: practical analysis beyond rayleigh approximation," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 22, pp. 4625–4627, 2003.
- [60] A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, M. I. Stockman, and V. I. Klimov, "Broadband near-field interference spectroscopy of metal nanoparticles using a femtosecond white-light continuum," *Optics Letters*, vol. 28, no. 18, pp. 1686–1688, 2003.
- [61] D. Ten Bloemendal, P. Ghenuche, R. Quidant, I. G. Cormack, P. Loza-Alvarez, and G. Badenes, "Local field spectroscopy of metal dimers by TPL microscopy," *Plasmonics*, vol. 1, no. 1, pp. 41–44, 2006.
- [62] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiou, N. F. Van Hulst, and R. Quidant, "Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 11, Article ID 116805, 2008.
- [63] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and N. F. Van Hulst, "Individual gold dimers investigated by far- and near-field imaging," *Journal of Microscopy*, vol. 229, no. 2, pp. 254–258, 2008.
- [64] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche et al., "Probing the local field of nanoantennas using single particle luminescence," *Journal of Physics*, vol. 100, no. 5, Article ID 052038, 2008.
- [65] T. Matsumoto, T. Ichimura, T. Yatsui, M. Kourogi, T. Saiki, and M. Ohtsu, "Fabrication of a near-field optical fiber probe with a nanometric metallized protrusion," *Optical Review*, vol. 5, no. 6, pp. 369–373, 1998.
- [66] R. Eckert, J. M. Freyland, H. Gersen et al., "Near-field fluorescence imaging with 32 nm resolution based on microfabricated cantilevered probes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 23, pp. 3695–3697, 2000.
- [67] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, "A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1, pp. 72–76, 2001.
- [68] H. G. Frey, S. Witt, K. Felderer, and R. Guckenberger, "High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 20, Article ID 200801, 2004.
- [69] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H. J. Eisler, and B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: a tunable superemitter," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 1, Article ID 017402, pp. 1–4, 2005.
- [70] T. H. Taminiou, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, and N. F. Van Hulst, " $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence," *Nano Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 28–33, 2007.
- [71] J. Dorfmüller, R. Vogelgesang, R. T. Weitz et al., "Fabry-Pérot resonances in one-dimensional plasmonic nanostructures," *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2372–2377, 2009.
- [72] J. Dorfmüller, R. Vogelgesang, W. Khunsin, C. Rockstuhl, C. Etrich, and K. Kern, "Plasmonic nanowire antennas: experiment, simulation, and theory," *Nano Letters*, vol. 10, no. 9, pp. 3596–3603, 2010.
- [73] M. Schnell, A. García-Etxarri, A. J. Huber, K. Crozier, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand, "Controlling the near-field oscillations of loaded plasmonic nanoantennas," *Nature Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 287–291, 2009.
- [74] P. Alonso-Gonzalez, M. Schnell, P. Sarriugarte et al., "Real-space mapping of Fano interference in plasmonic metamolecules," *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3922–3926, 2011.
- [75] N. Félijd, G. Laurent, J. Grand et al., "Far-field raman imaging of short-wavelength particle plasmons on gold nanorods," *Plasmonics*, vol. 1, no. 1, pp. 35–39, 2006.
- [76] G. Laurent, N. Félijd, J. Aubard et al., "Evidence of multipolar excitations in surface enhanced Raman scattering," *Physical Review B*, vol. 71, no. 4, pp. 1–6, 2005.
- [77] C. Nobile, V. A. Fonoberov, S. Kudera et al., "Confined optical phonon modes in aligned nanorod arrays detected by resonant inelastic light scattering," *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 476–479, 2007.
- [78] M. Pelton, M. Liu, S. Park, N. F. Scherer, and P. Guyot-Sionnest, "Ultrafast resonant optical scattering from single gold nanorods: large nonlinearities and plasmon saturation," *Physical Review B*, vol. 73, no. 15, Article ID 155419, pp. 1–6, 2006.
- [79] J. P. Hoogenboom, A. L. Lereu, and N. F. van Hulst, "Fabrication of molecular plasmonic devices with localized, subdiffraction-limit control over molecular positions," *Patent*. In press.

- [80] J. P. Hoogenboom, G. Sanchez-Mosteiro, G. C. Des Francs et al., "The single molecule probe: nanoscale vectorial mapping of photonic mode density in a metal nanocavity," *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 1189–1195, 2009.
- [81] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner, "Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna," *Nature Photonics*, vol. 3, no. 11, pp. 654–657, 2009.
- [82] R. P. Van Duyne, "Molecular plasmonics," *Science*, vol. 306, no. 5698, pp. 985–986, 2004.
- [83] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, and J. Gómez Rivas, "Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas," *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2871–2875, 2007.
- [84] G. P. Wiederrecht, J. E. Hall, and A. Bouhelier, "Control of molecular energy redistribution pathways via surface plasmon gating," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 8, Article ID 083001, 2007.
- [85] O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. Van Den Heuvel, A. Van Blaaderen, and H. C. Gerritsen, "Fluorescence enhancement by metal-core/silica-shell nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 1, pp. 91–95, 2006.
- [86] F. Tam, G. P. Goodrich, B. R. Johnson, and N. J. Halas, "Plasmonic enhancement of molecular fluorescence," *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 496–501, 2007.
- [87] Y. Fedutik, V. Temnov, U. Woggon, E. Ustinovich, and M. Artemyev, "Exciton-plasmon interaction in a composite metal-insulator-semiconductor nanowire system," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 48, pp. 14939–14945, 2007.
- [88] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. Van Hulst, "Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna," *Science*, vol. 329, no. 5994, pp. 930–933, 2010.
- [89] G. V. Hartland, M. Hu, O. Wilson, P. Mulvaney, and J. E. Sader, "Coherent excitation of vibrational modes in gold nanorods," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 4, pp. 743–747, 2002.
- [90] H. M. Chen, H. C. Peng, R. S. Liu et al., "Controlling the length and shape of gold nanorods," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 42, pp. 19553–19555, 2005.
- [91] P. K. Jain, S. Eustis, and M. A. El-Sayed, "Plasmon coupling in nanorod assemblies: optical absorption, discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 37, pp. 18243–18253, 2006.
- [92] P. Mulvaney, J. Pérez-Juste, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, and C. Pecharromán, "Drastic surface plasmon mode shifts in gold nanorods due to electron charging," *Plasmonics*, vol. 1, no. 1, pp. 61–66, 2006.
- [93] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V. A. Basiuk, and J. M. Saniger, "New preparation method of gold nanoparticles on SiO₂," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 17, pp. 8559–8565, 2006.
- [94] B. J. Wiley, Y. Chen, J. M. McLellan et al., "Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice," *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 1032–1036, 2007.
- [95] T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography," *Nature*, vol. 406, no. 6799, pp. 1027–1031, 2000.
- [96] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 24, pp. 5599–5611, 2001.
- [97] N. F. Van Hulst, J. A. Veerman, M. F. García-Parajó, and L. Kuipers, "Analysis of individual (macro)molecules and proteins using near-field optics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 18, pp. 7799–7810, 2000.
- [98] J. Hernando, J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. Van Dijk et al., "Single molecule photobleaching probes the exciton wave function in a multichromophoric system," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 23, Article ID 236404, 2004.
- [99] J. P. Hoogenboom, E. M. H. P. Van Dijk, J. Hernando, N. F. Van Hulst, and M. F. García-Parajó, "Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 9, Article ID 097401, pp. 1–4, 2005.
- [100] N. A. M. Verhaegh and A. Van Blaaderen, "Dispersions of rhodamine-labeled silica spheres: synthesis, characterization, and fluorescence confocal scanning laser microscopy," *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp. 1427–1438, 1994.

Chapitre 3

Exaltations optiques géantes

Depuis 2013, j'explore, numériquement et expérimentalement, les fortes exaltations du champ électromagnétique obtenues dans des composants optiques planaires : les empilements Multi-Diélectriques Résonants (MDR) [80, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. Ces nanostructures optimisées peuvent supporter des exaltations de champ jusque 10^4 - 10^5 à l'interface libre ou à l'intérieur de l'empilement selon les besoins. Dans ce chapitre, je reprends mes travaux sur les exaltations géantes supportées par de tels empilements qui sont résonants en conditions de réflexion totale interne. Je commencerai par un rapide état de l'art suivi des concepts et limitations avant d'aller vers une section sur l'application capteur et une section plus perspective avec l'application en microscopie.

3.1 Etat de l'art et concept

3.1.1 Etat de l'art

L'optimisation et le contrôle de l'exaltation du champ optique sont de grands défis en nanophotonique qui favorisent le développement de nouveaux dispositifs optiques efficaces. De nombreuses applications peuvent en bénéficier, à commencer par le développement et la diversification de capteurs optiques pour l'environnement ou la santé [81, 82, 83, 84, 85], pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques [86, 87] ainsi que celles des sources de lumière telles que les diodes électroluminescentes organiques ou les lasers à faible seuil [88, 89, 90, 91].

Les empilements multi-diélectriques ont été très étudiés en utilisant soit les considérations d'ondes de Bloch et de structures de bandes [92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101], soit les concepts de films minces optiques [102, 103, 104, 80, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. Dans les deux cas, des résonances très nettes, spectralement et angulairement, sont prévues. De plus, les diélectriques sont des matériaux à faibles pertes, c'est-à-dire à faible partie imaginaire de l'indice de réfraction, ils sont donc généralement utilisés pour le guidage optique [105, 106]. Les modes impliqués excitent de forts champs évanescents aux interfaces ce qui confèrent encore plus d'intérêts aux empilements

multi-diélectriques. Kaiser et al [107, 108, 109] ont rapporté un facteur d'amélioration de 1000 en utilisant des mesures de m-lignes, tandis que Perry et al [110] ont démontré une amélioration de la diffraction du 1er ordre sur un tel empilement couplé à un réseau. Jeun Kee Chua et al [111] ont optimisé numériquement un empilement de quatre couches pour obtenir une transmission maximale. Bien sûr, des mesures en microscopie optique en champ proche ont également été effectuées par Descrovi et al [112], mettant en évidence un facteur d'exaltation de 100 par rapport à une couche de verre, et en 2013, j'ai mesuré un facteur d'exaltation de 300 pour un empilement MDR optimisé pour supporter une exaltation théorique de 1400 [30] (voir chapitre 4 et référence CH3. 3). Nous avons introduit une méthode de synthèse pour concevoir des empilements de couches minces multi-diélectriques optimaux afin d'obtenir une absorption de 100% avec une exaltation forte du champ [80, 30, 31, 32, 33, 34, 36]. Plus récemment, nous avons développé une méthode dérivée de la première en introduisant une couche à admittance nulle [35].

Les MDRs et les champs forts associés, de part la ressemblance géométrique de leur configuration avec la configuration de Kretschmann, sont naturellement envisagés pour les applications de détection et sont souvent comparés aux résonances de plasmons de surface [82, 113, 114]. On les retrouve aussi combinés aux SPs comme dans les plasmons Tamm [115] ou appliqué aux résonances de Fano [116]. Challener et al [81] ont montré des exaltations du champ importantes ainsi qu'une profondeur de pénétration supérieure aux SPs. Ballarini et al [117, 118] ont démontré une émission de fluorescence amplifiée par les ondes de surface de Bloch établies dans un empilement multi-diélectrique. Des applications en biodétection ont également été rapportées [83, 84, 85] montrant l'intérêt croissant de ces MDRs. Cependant, si les exaltations de champ sont fortes, il y a un certains nombres des sources d'atténuation inévitables à prendre en compte, avec notamment les conditions de l'illumination incidentes et les erreurs de fabrication. Jusque-là ces sources d'atténuation étaient seulement mentionnées dans la littérature, nous avons donc étudié leurs impacts pour mieux comprendre et contrôler ces exaltations de champ.

3.1.2 Concept et méthode d'optimisation

Les empilements de couches minces optiques sont des outils importants pour réaliser différentes fonctions optiques selon les matériaux utilisés, leur épaisseur et leur arrangement. Dans les modèles d'empilement de couches minces [119], on considère généralement des milieux linéaires, isotropes, homogènes sous illumination en ondes planes. On peut alors introduire le paramètre d'admittance complexe Y où $H = YE$,

reliant les champs électrique E et magnétique H . Il faut noter que la plupart des revêtements optiques sont utilisés dans l'espace libre pour lequel Y est constant. Comme décrit dans la figure 3.1, les empilements de couches minces optiques se composent d'une alternance entre deux matériaux d'indice de réfraction élevé et faible, déposés sur un superstrat (ici le prisme $n_P=1,52$) et avec un environnement substrat (dans le cas de la figure 3.1 l'air $n_S=1$). Lorsque nous travaillons en réflexion totale interne, la transmission, purement évanescente, devient nulle et la somme entre l'absorption et la réflexion devient égale à 1 ($A + R = 1$). Cela fixe la valeur initiale pour l'admittance à $Y_{p+2} = \check{n}_s \in \mathfrak{S}$. Ensuite, on utilise la loi de récurrence en admittance, qui s'exprime telle que :

$$Y_{i-1} = \frac{-j\check{n}_i \sin \delta_i + Y_i \cos \delta_i}{\cos \delta_i - jY_i \sin \delta_i / \check{n}_i}, \quad \forall i \in [0, p+2] \quad (3.1)$$

avec $\delta_i(\sigma) = \alpha_i(\sigma)e_i$, σ étant la pulsation spatiale, $\alpha_i(\sigma) = \sqrt{k_i^2 - \sigma^2}$ la composante normale du vecteur d'onde dans le milieu i , et e_i l'épaisseur du milieu i , pour calculer la réponse optique globale de l'empilement.

Avant nos travaux, une étude préliminaire similaire a été rapportée [103], utilisant le formalisme d'admittance pour maximiser la transmission de l'empilement diélectrique. Dans notre cas, nous maximisons l'absorption à travers l'empilement car l'absorption A est liée au champ E par :

$$A(\sigma) = (\omega/2) \int_z \epsilon'' |E^2(\sigma, z)| dz, \quad (3.2)$$

avec ϵ'' la partie imaginaire de la permittivité et z l'altitude à l'intérieur de l'empilement. Maximiser l'absorption implique alors de maximiser le champ. L'absorption est donc notre critère d'optimisation de la résonance [80] si on introduit un milieu dissipatif, c'est-à-dire comportant un indice imaginaire $n'' \neq 0$. En ajoutant une telle couche absorbante coté substrat (i.e. environnement), l'admittance n'est alors plus purement imaginaire.

Pour compléter la conception permettant d'atteindre une absorption de 100%, il faut une réflexion nulle qui s'exprime telle que :

$$R = \left| \frac{\check{n}_0 - Y_0}{\check{n}_0 + Y_0} \right| = 1 - A = 0 \rightarrow Y_0(\check{n}) = \check{n}_0. \quad (3.3)$$

Cet indice \check{n}_0 est alors la cible à atteindre en utilisant une alternance de couches de hauts et bas indices avec des épaisseurs quart d'onde. La valeur de \check{n}_0 fixe alors le nombre de couches à déposer.

Cette méthode est simple et permet d'optimiser les empilements multi-diélectriques

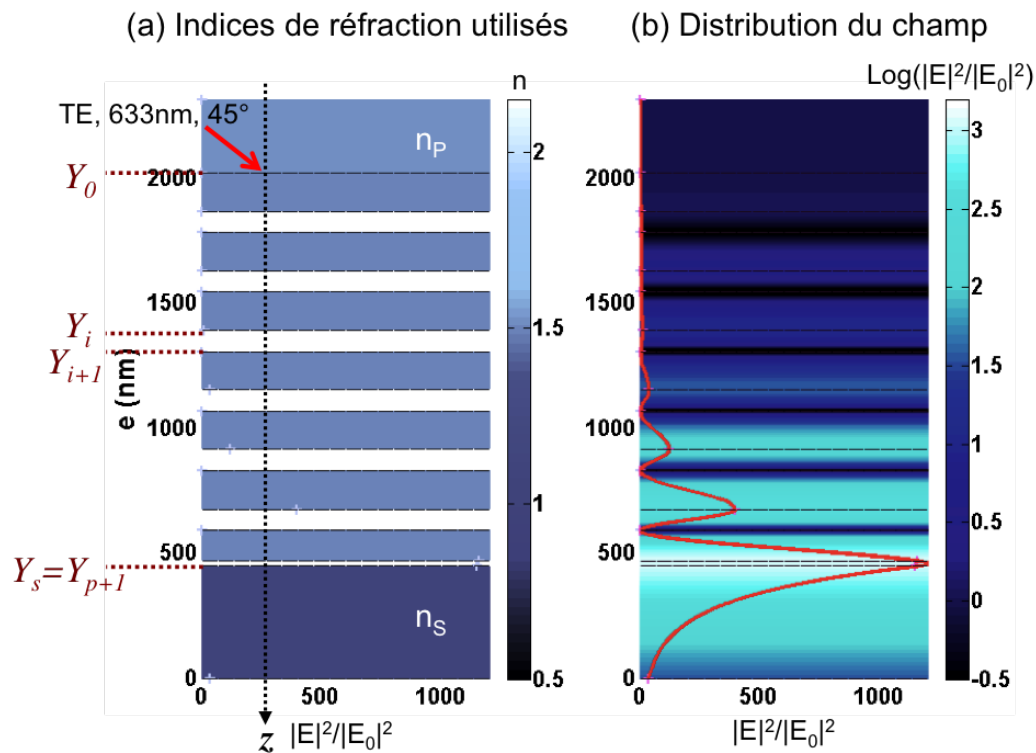


FIGURE 3.1 – Schéma général des MDR composés par une alternance de deux matériaux de haut et bas indices de réfraction. (a) Cartographie des indices et des épaisseurs d'un MDR optimisé pour une illumination à 633 nm , incidente à 45° et polarisée TE. (b) Distribution du champ à l'intérieur de l'empilement et à l'interface libre montrant une exaltation attendue autour de 1400 dans le cas idéal d'une onde plane. En considérant la divergence angulaire du faisceau à 0.5 mrad , on s'attend à une exaltation diminuée de près de 55% (donc une exaltation de 650). De plus avec une largeur spectrale de 0.1 nm l'exaltation diminue d'environ 30% qui amène à une exaltation finale mesurable de 450. J'ai caractérisé ce composant en champ proche optique et mesuré une exaltation de 300 (Voir annexe CH3. 3) montrant un bon accord théorique et expérimental aux tolérances géométriques près (Voir annexe CH3. 1).

résonants en fonction des conditions d'excitation requises (longueur d'onde, polarisation, incidence) et de l'exaltation de champ voulue. Suite à cette étude, nous avons introduit une méthode dérivée de la première en introduisant une couche à admittance nulle ($Y=0$) [35]. Notez que l'exaltation du champ est inversement proportionnelle à la partie imaginaire de l'indice de réfraction de la couche absorbante du MDR, elle est donc théoriquement illimitée hors phénomènes non-linéaires et sans considérer les possibles endommagements. Cependant, plus l'exaltation du champ est forte, plus elle devient sensible aux conditions d'excitation. Nous avons alors évalué les influences des conditions d'illumination (divergences angulaires et largeurs spectrales) ainsi que les tolérances géométriques (précisions des dépôts).

3.1.3 Conditions d'illumination et tolérances géométriques

L'étape de validation consiste à réaliser un compromis entre le facteur de qualité recherché pour le MDR et la capacité à le fabriquer en routine. En effet, comme je l'ai déjà souligné, d'un point de vue théorique l'exaltation n'est pas intrinsèquement bornée (hors phénomènes non linéaires ou d'endommagement sous flux), et ce sont donc les bandes passantes d'illumination (divergence angulaire et largeur spectrale), ainsi que la précision opto-géométrique du MDR, qui vont imposer la majoration de l'exaltation (référence annexe CH3. 1). On doit préciser ici que l'absorption n'est pas un frein, compte tenu des faibles indices imaginaires des diélectriques ($<10^{-5}$). Nous avons montré [33] qu'une exaltation de 3 décades (10^3) peut être obtenue, avec une divergence angulaire de 0.1 mrad et une largeur spectrale inférieure à 50 pm. La figure 1 de la référence CH3. 1 illustre l'évolution du champ à l'interface libre en fonction de la divergence angulaire (a) et de la largeur spectrale (b) pour des facteurs d'exaltation allant de $F = 10^3$ à 10^5 . Dans cette gamme de F , la limite expérimentale est principalement liée à la divergence du faisceau. La largeur spectrale ne pose pas de réelle limite pour la gamme de F visés. Pour $F_{Théorique} = 10^3$, on peut arriver à 40% d'exaltation du champ ($F \approx 400$) en contrôlant la divergence à mieux que 0.1 mrad. Enfin, dans la référence CH3. 1, les figures 3 à 8 illustrent les effets des différentes erreurs d'épaisseur introduites lors du dépôt commençant par les erreurs de biais, aléatoires puis compensées. Dans cette étude, je montre qu'il faut également assurer une précision de l'ordre du pourcent sur les épaisseurs du MDR, valeur garantie par les techniques de dépôts actuelles utilisant un contrôle optique in situ des épaisseurs comme pour la réalisation de filtres interférentiels [120]. J'ai aussi montré que les erreurs de fabrication peuvent être compensées en ajustant l'angle d'incidence ou la longueur d'onde d'excitation (si

l'application le permet). Nous avons déjà réalisé de nombreux composants et maintenant que ces contraintes sont quantifiées, nous pouvons aller vers une mise en situation de ces composants résonants.

3.2 Application capteur

La première mise en situation des MDR touche naturellement le domaine des capteurs ultra-sensibles, comme alternative aux structures plasmoniques (type SPR). Ces dernières sont plus robustes comme le souligne la figure 3.2a) avec une résonance angulaire de $\pm 0.35^\circ$ à mi-hauteur contre $\pm 0.005^\circ$ pour les MDRs. Par contre, le champ de plasmon est moindre avec des exaltations de quelques dizaines (voir figure 3.2(b-e)). Il s'agit donc de mettre à profit l'extrême sensibilité à leur environnement immédiat et la flexibilité (i.e. optimisation quelque soit les conditions d'illumination) des structures MDR, pour détecter la présence de polluants ou contaminants. Comme leurs homologues plasmoniques, ces capteurs à fortes résonances ne sont pas spécifiques ; il convient donc de les fonctionnaliser, chimiquement pour en faire par exemple des capteurs à gaz ou à particules, ou biochimiquement pour faire de la détection biologique immunitaire (fonctionnalisation anticorps/antigènes). Une récente étude a montré l'utilisation d'une configuration utilisant des empilements diélectriques supportant des ondes de surface de Bloch [121]. Elle a montré la possibilité de détecter deux fluides, qui sont le glucose et la glycérine, dans l'eau. Les auteurs ont également extrait les coefficients de diffusion de ces 2 fluides dans l'eau en observant l'évolution temporelle du faisceau réfléchi sur une caméra CMOS, pour différents débits d'eau.

Dans ce cadre, j'ai réalisé une étude comparative des figures de mérite (FOM), récapitulée dans la figure 3.3, sur des dispositifs basés sur les ondes de surface de Bloch (Bloch Surface Waves - BSW) et nos MDR avec une référence prise par rapport aux dispositifs à résonances plasmoniques [34] (voir annexe Ch3. 2). La FOM se définit comme $FOM = (H/W).S$ avec H et W la hauteur et la largeur à mi-hauteur du pic en réflexion et S le décalage angulaire (il peut aussi être spectral) entre la mesure de référence pour un indice environnant n et un environnement à caractériser d'indice $n + \delta n$ (voir l'exemple de mesures numériques figure 3.3(b)). Sur la figure 3.3(c), la FOM est calculée pour chaque composant, sous les mêmes conditions incidentes utilisées pour les BSW [82]. J'ai choisi d'optimiser des MDR avec un indice imaginaire de 10^{-4} et 10^{-5} en utilisant la méthode de synthèse basée sur la maximisation de l'absorption. Ce choix vient de l'évaluation des bandes passantes sur les conditions d'illumination (Figure 1 annexe Ch3. 2) montrant la limite expérimentale accessible avec un faisceau incident de divergence et largeur spectrale réalisables tout en conservant une exaltation forte

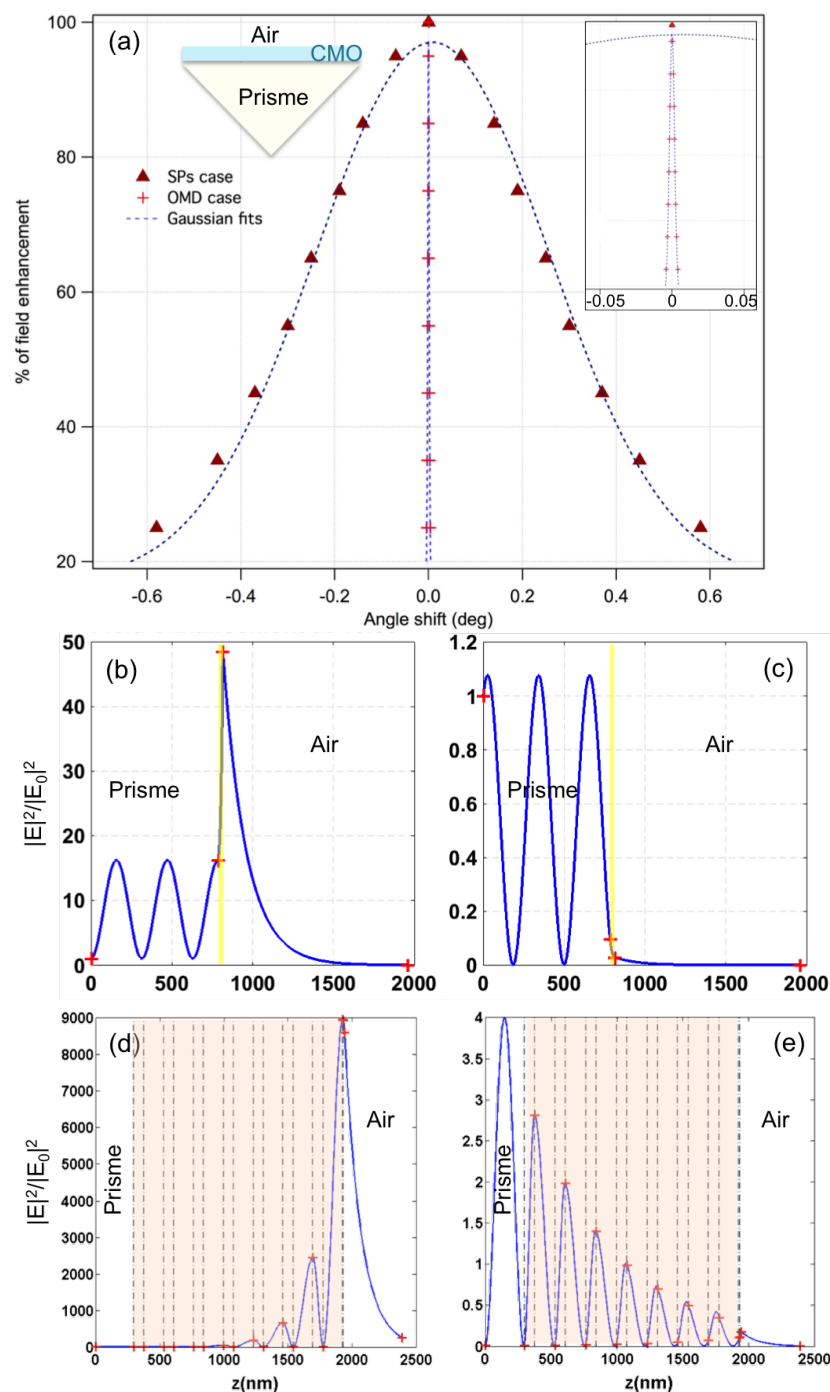


FIGURE 3.2 – Comparaison entre les résonances MDR et SPR. (a) illustre les largeurs angulaires dans les deux cas avec une largeur angulaire à mi-hauteur de 0.7° pour les SPs contre 0.004° pour les MDRs optimisés pour obtenir une exaltation de 10^4 . Dans l'encart, la CMO-Couche Mince Optique représente soit une couche d'or de 30 nm soit un empilement multi-diélectrique de neuf couches alternées de SiO_2 et de Ta_2O_5 . (b)-(e) donnent la distribution du champ dans l'empilement pour le cas du SP sous une illumination polarisée TM (b) et polarisée TE (c) et pour le cas du MDR sous une illumination polarisée TE (d) et TM (e). On constate une exaltation proche de 50 pour les SPs en TM contre $\approx 10^4$ en TE pour les MDRs et dans les deux cas si on considère la polarisation orthogonale (c) et (e) à celle du cas résonant on observe une perte de l'exaltation.

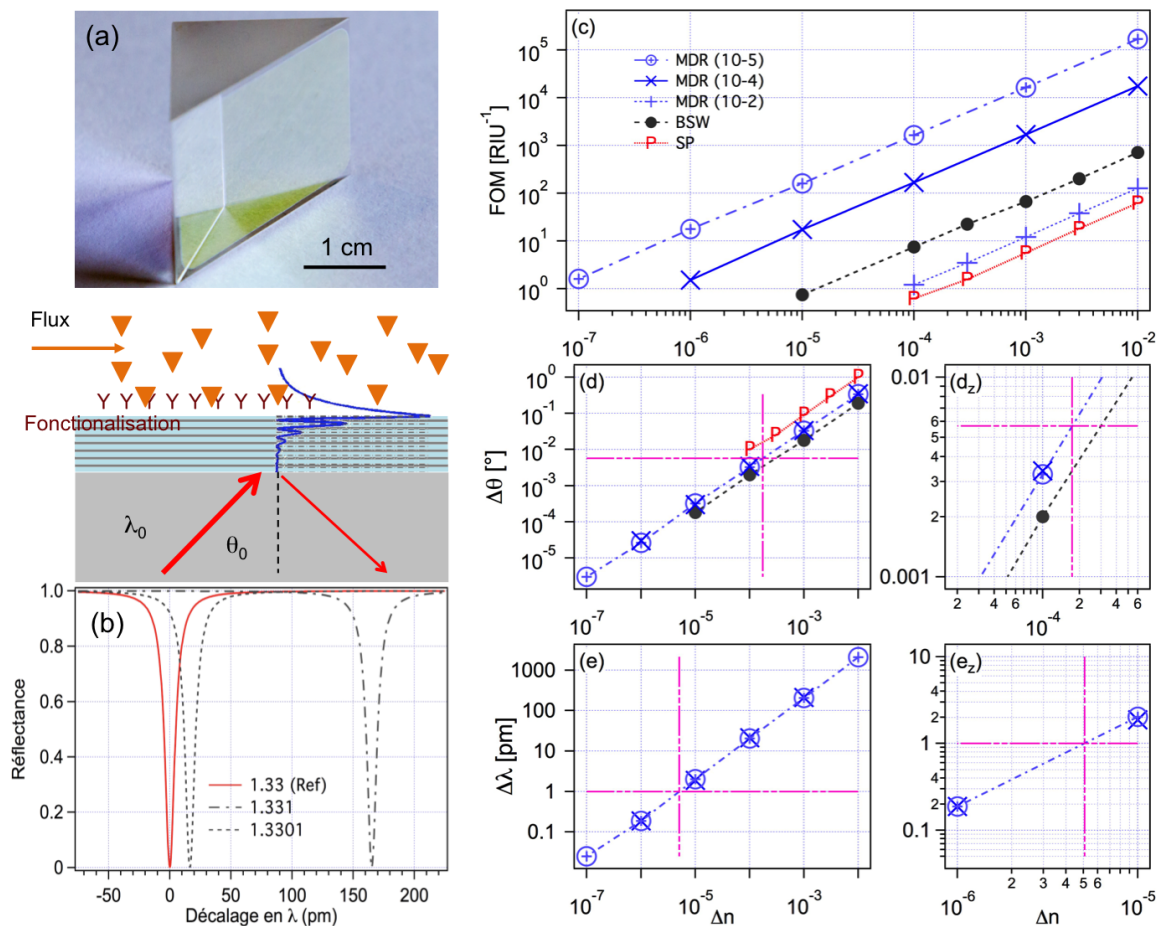


FIGURE 3.3 – (a) Exemple de réalisation d’empilement MDR sur un prisme. (b) Concept de capteur avec l’évaluation du décalage angulaire en fonction de la variation d’indice de l’environnement. La fonctionnalisation apporte la sélectivité. (c) Figure de mérite (FOM) calculée pour les MDR proposés et comparés à l’état de l’art donné par les BSW et les résonances SP. (d) donne la limite de détection angulaire associée pour les différents systèmes avec un zoom en d_z . (e) donne la limite de détection spectrale pour les MDR montrant une détection de variations d’indices de l’ordre du 10^{-5} sur des mesures en amplitude avec un zoom en e_z .

du champ évanescent sur des MDR [33]. Cette étude annonce une amélioration de 2 à 3 décades de la figure de mérite [34] en utilisant les MDR plutôt que la SPR, à condition de respecter les contraintes de bande passante. En plus de la FOM, il faut aussi estimer la limite de détection sur de tels systèmes directement liée au minimum (angulaire, spectral ou spatial) détectable. La figure 3.3(d) donne une comparaison sur les 3 systèmes (MDR, BSW et SP) pour une limite de détection fixée à 0.1 mrad (ligne rose figure 3.3(d)). A cette limite, les SP ne fonctionnent plus alors que les MDR permettent des mesures de $\Delta n = 1.7 \times 10^{-4}$ et les BSW de $\Delta n = 3 \times 10^{-4}$ (voir zoom figure 3.3(d_z)). Il faut aussi noter que l'optimisation des MDR n'est pas faite pour un seul couple (θ, λ) mais pour une fréquence spatiale spécifique définie comme $\sigma = 2\pi n_0 \sin(\theta/\lambda)$. On peut donc évaluer la limite de détection spectrale sur les MDR proposés (figure 3.3(e)) sensible à un $\Delta n = 5 \times 10^{-6}$ pour un décalage spectral mesurable de 1pm. Cette sensibilité est accessible en SPR uniquement en utilisant des systèmes interférométriques complexes et peu stables principalement utilisés au niveau des laboratoires de recherche. Pour une utilisation plus large voire industrialisable, il est donc important de rester sur un système simple et stable.

Une fois les limitations optiques identifiées, nous sommes passés à l'implémentation du capteur. Pour cela, il existe différentes considérations selon les substances à détecter (liquides ou gaz dans notre cas). Pour les liquides, A. Occhione et al [121] ont montré que l'on pouvait mesurer le coefficient de diffusion dans le solvant sans avoir à fonctionnaliser le substrat résonant. Ils ont mesuré des variations d'indices de quelques 10^{-3} . Dans l'étude numérique préliminaire pour PSA (thèse de Dikai Niu), un faisceau gaussien incident est envoyé sur un MDR optimisé et le profil d'intensité du faisceau réfléchi est ensuite extrait dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation pour simuler le positionnement d'une caméra dans le faisceau réfléchi. En utilisant cette détection spatiale, on a estimé pouvoir détecter des changements d'indice optique de 10^{-6} - 10^{-7} qui ne sont accessibles par des systèmes SPR qu'en interférométrie. La figure 3.4 illustre nos premiers tests obtenus dans le cadre de la collaboration avec PSA qui soutient le financement de la thèse de Dikai Niu que je co-encadre. Nous avons pu détecter des variations d'indice de quelques 10^{-5} pour un mélange d'eau salée-eau (de rapport volumique 1 :30) en introduisant un mélange eau-NaCl dilué à 1%, ce qui correspond à une détection de 10 ppm. Une limite basse a été estimée à une variation d'indice de 10^{-6} soit une détection limite de quelques fractions de ppm ce qui est prometteur. Ce résultat a aussi été confirmé sur un mélange eau-éthanol. Un prototype est en cours de développement avec un cahier des charges établi par PSA avec notamment la transportabilité et donc la compacité du système ainsi que l'implémentation de la microfluidique (collaboration avec le LAAS).

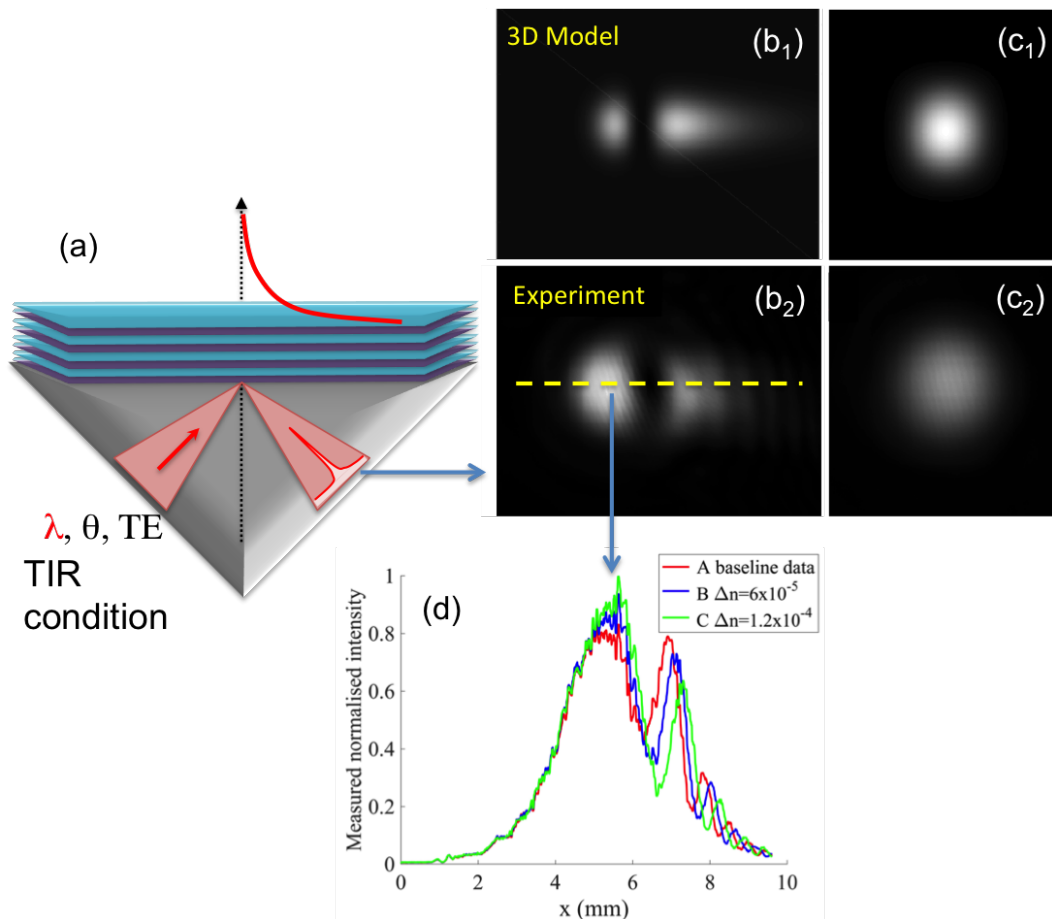


FIGURE 3.4 – (a) Schéma général du capteur. (b-c) Comparaison des résultats théoriques (b₁-c₁) et expérimentaux (b₂-c₂) de la distribution spatiale du faisceau réfléchi à la résonance (b_i) et hors résonance (c_i). Chaque pixel correspond à $25 \mu m^2$. (d) Mesures expérimentales des profils des faisceaux réfléchis sous l'effet d'un changement de l'indice environnant. Dans ce cas, le composant a été optimisé pour un substrat d'indice 1.33 simulant un environnement d'eau. Les données de base (A) représentent donc la réponse du composant à de l'eau pure. On introduit ensuite quelques μL d'analytes (ici du NaCl-eau à 1%) correspondant à une variation de l'indice de réfraction de 6.10^{-5} puis de $1.2.10^{-4}$ en ajoutant à nouveau quelques μL de l'analyte.

Enfin, dans le cadre de la collaboration avec PSA, on veut aussi aller vers des capteurs à gaz et notamment pour la détection de composés organiques volatiles (les COV) comme les aldéhydes et spécifiquement le formaldéhyde émis entre autres par certaines peintures et plastiques mais aussi l’ozone, et/ou le benzène... pour développer un capteur d’odeurs embarqué. Les COV sont connus pour être néfastes pour la santé en tant que précurseur d’ozone ; une exposition trop importante à l’ozone pouvant impliquer des problèmes respiratoires, mais aussi en tant que substance toxique, le benzène par exemple est un cancérigène reconnu. Il y a donc un grand intérêt à développer des capteurs avec une détectivité améliorée par rapport aux capteurs existants dans le but de diagnostiquer la quantité d’exposition et donc de réduire les effets nocifs des COV. Cependant, dans le cas des gaz, il faut rendre le MDR spécifique par fonctionnalisation de la surface libre. Ce projet est en cours et nécessitera l’utilisation de cellules fluidiques spécialement conçues pour la géométrie et les exigences de stabilité et d’ergonomie du dispositif. Cette implémentation de cellule fluidique est en cours avec la collaboration du LAAS.

3.3 Application en microscopie

J’ai initié cette deuxième mise en situation qui consiste à utiliser ces composants résonants comme substrats efficaces pour améliorer le contraste optique de systèmes d’imagerie travaillant en réflexion totale interne figure 3.5(a). Il s’agit notamment de la microscopie de fluorescence en réflexion totale interne (TIRF) [122, 123, 124] qui conduirait alors à de la microscopie TIRF exaltée (e-TIRF). Cela peut aussi s’appliquer aux techniques de microscopies multimodales comme la microscopie TIRF/PALM - PhotoActivated Localization Microscopy [125] et la microscopie TIRF/ ImFCS - Spectroscopie de corrélation de fluorescence [126] largement utilisées pour faire de l’imagerie hautement résolue axialement (par le TIRF) et latéralement (par les techniques de localisation). L’objectif ici vise à améliorer le contraste optique sans amplifier le bruit, ce qui requiert d’améliorer le rapport signal/bruit et donc la sensibilité. En effet, la microscopie TIRF est intrinsèquement peu sensible car elle utilise un objectif à grande ouverture numérique. Or cet objectif implique une illumination avec des ouvertures angulaires bien supérieures aux conditions optimales demandées dans les résonances optiques. Cette limitation angulaire s’accompagne de réflexions et diffusions multiples qui parasitent la détection de la contribution du champ proche exciteur. Cette faible sensibilité rend difficile ou imprécise l’étude de la cartographie spatiale des

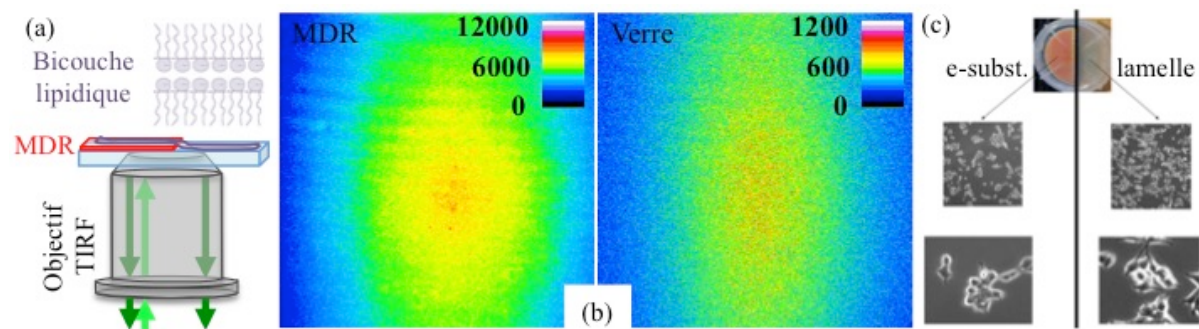


FIGURE 3.5 – (a) Schéma de la configuration e-TIRFM avec des résultats préliminaires en microscopie e-TIRF obtenus sur une bicouche lipidique marquée. Un facteur de 10 sur l'intensité de fluorescence est mis en évidence en (b). (c) Aspect des cellules après adhérence sur un e-substrat (à gauche) par rapport à une lamelle de verre (à droite).

dynamiques des molécules que ce soit par spt-PALM (pour single particles tracking-PALM) ou par des approches de spectroscopie de corrélation temporelle de fluorescence [127]. Dans les deux cas, le nombre de photons récupérés lors de l'émission de fluorescence est un facteur clé de la précision spatiale et temporelle de la mesure. Cette émission de fluorescence $F(x, y, z)$ est proportionnelle au champ d'excitation et à la concentration des molécules fluorescentes : $F(x, y, z) \propto \rho E_0^2(x, y, z) \cdot C(x, y, z)$ avec E_0 le champ exciteur et C la concentration de molécules fluorescentes. Afin d'accéder à un petit nombre de molécules, il faut donc agir sur le champ évanescent qui est le champ exciteur dans la technique du TIRF. Cette augmentation de signal induite par un champ local renforcé et contrôlé de façon angulaire devrait permettre en plus de réduire la concentration moléculaire, d'améliorer la résolution spatiale et de diminuer le temps minimum d'exposition. Le but est donc de démontrer l'apport des MDR comme lamelles-supports de microscopie TIRF. Ces empilements diélectriques fournissent de multiples avantages par rapport à leurs homologues métalliques, en plus d'être biocompatibles et transparents optiquement, avec des exaltations de champ fortes à l'interface libre.

La figure 3.5(b) donnent les premiers résultats obtenus sur une bicouche lipidique marquée et montrent une amélioration de la fluorescence par un facteur 10 par rapport à une lamelle de verre classique. Le MDR utilisé dans cette première étude, avait été optimisé pour supporter une exaltation supérieure à 10 000. Or, comme déjà mentionné, les microscopes TIRF tels que utilisés en routine sont des systèmes figés et peu modifiables, avec une divergence bien supérieure aux conditions de divergences requises pour une forte exaltation. Avec les conditions réelles d'utilisation en biologie, le MDR proposé ne pouvait amplifier la fluorescence qu'à moins de 0.5% de l'exaltation

maximum attendue, ce qui correspond au facteur 10 mesuré. De plus, avec ces premiers tests, nous avons montré la biocompatibilité des e-substrats avec une adhésion des cellules non-perturbées (figure 3.5(c)). J'ai proposé ce projet à diverses sources de financements depuis 2016. Il a finalement reçu l'attention du CNRS avec l'obtention d'un projet de la mission interdisciplinarité en 2018 et d'un projet 80PRIME en 2019 avec l'équipe MDVA de l'IRIM à Montpellier (Cyril Favard et Delphine Muriaux). La thèse d'Anita Mouttou, qui a démarrée en Novembre 2019, est soutenue par ce projet.

Notre nouvelle démarche, au vu de ce premier essai, est de réaliser des MDR moins résonants et d'arriver au meilleur compromis entre exaltation de champ et conditions expérimentales. La collection de la fluorescence à travers le MDR est aussi un paramètre en cours d'évaluation. Nous validerons ce concept sur un microscope optique dédié, où les conditions d'illumination sont connues et contrôlables, avec des systèmes chimiques et/ou biologiques modèles. Selon les premières conclusions sur échantillons fixés, l'objectif à plus long terme est d'arriver à utiliser ce substrat résonant pour suivre les événements moléculaires se produisant à la membrane lipidique, comme l'adhésion, le trafic vésiculaire ou, de façon plus ambitieuse, l'assemblage des virus enveloppés à la membrane plasmique des cellules hôtes [128, 129, 130]. En effet, certains virus (i.e. VIH, grippe, COVID-19 ...) enveloppés s'assemblent et bourgeonnent à la membrane plasmique des cellules ; il est donc capital de comprendre ce processus afin de limiter leur prolifération. Ce projet me portait déjà dans mes convictions de faire une recherche fondamentale et appliquée pour des avancées impactant les secteurs de la santé et/ou de l'environnement. Dans le contexte de rédaction de cette thèse (confinement à partir du 17 Mars 2020), ce projet n'en est que plus important et passionnant (voir chapitre 5).

3.4 Conclusion

Les exaltations de champ dans les empilements multi-diélectriques ont été largement utilisées dans les guides d'ondes ou encore dans les cristaux photoniques 1D. Plus récemment, les ondes de surface de Bloch ont été introduites par un consortium européen montrant l'importance de ces résonances optiques pour la détection de cellules cancéreuses. Notre approche originale d'optimisation montre qu'on peut encore améliorer le facteur de qualité de ces résonances et donc pousser le concept encore plus loin. J'ai aussi donné une comparaison avec les résonances de plasmons de surface pour montrer les avantages et intérêts de ces deux phénomènes résonants que je pense complémentaires.

Dans ce chapitre, je résume mes travaux dans ce domaine en montrant la robustesse et la fiabilité de la méthode d'optimisation utilisée dans la conception de ces MDR soutenant un champ optique fort. Les mesures en champ proche (voir chapitre 4 et Annexe Ch3. 3) ont montré l'importance de la prise en compte de la divergence angulaire et la gamme spectrale de la source d'excitation afin d'atteindre expérimentalement les exaltations attendues. Ces travaux sont toujours en cours et ces composants entièrement diélectriques pourraient être d'un grand intérêt pour de nombreuses applications, comme en capteur ou en microscopie. Mes perspectives dans ce domaine sont données dans le chapitre 5 et concernent principalement les aspects fondamentaux et appliqués aux microscopies ainsi que le développement de capteurs spécifiques. Je pense aussi combiner ces deux approches (microscopie et capteur) pour aller vers des applications en diagnostic. Le contexte du Covid19 a effectivement précipité l'idée de faire des capteurs pour le diagnostic viral utilisant une fonctionnalisation basée sur l'assemblage antigènes-anticorps ou encore des hybridations d'ADN, ou des synthèses de molécules spécifiques (collaboration avec Cyril Favard et Delphine Muriaux - équipe MDVA de l'IRIM - Montpellier).

3.5 Annexes

Référence Ch3. 1 : *Sensitivity of resonance properties of all-dielectric multilayers driven by statistical fluctuations en 2019*

Cet article relate des effets de tolérance sur les épaisseurs à déposer en prenant en compte des erreurs de biais, aléatoires ou compensées. Ces travaux sont mentionnés en section 1 de ce chapitre.

Référence Ch3. 2 : *Surface plasmons and Bloch surface waves : Towards optimized ultra-sensitive optical sensors en 2017*

Cet article donne une comparaison entre nos composants résonants et l'état de l'art en terme de composants diélectriques ainsi qu'avec les plasmons de surface dans une couche mince métallique unique. Ces résultats sont repris dans la section 2 de ce chapitre.

Référence Ch3. 3 : *Giant optical field enhancement in multi-dielectric stacks by photon scanning tunneling microscopy en 2013*

Dans cet article, un de nos composants résonants est caractérisé en réflectométrie et en champ proche optique. J'ai mesuré une exaltation de champ de l'ordre de 300 en

bon accord avec les prédictions. Cet exemple illustre les fonctionnalités en microscopie optique en champ proche et sera repris dans le chapitre 4.

Sensitivity of resonance properties of all-dielectric multilayers driven by statistical fluctuations

A. L. LEREU,^{1,*}  F. LEMARCHAND,¹ M. ZERRAD,¹  D. NIU,^{1,2} V. AUBRY,² A. PASSIAN,³  AND C. AMRA¹ 

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, Marseille, France

²PSA Groupe, Direction Scientifique, Centre Technique de Vélizy, Vélizy-Villacoublay, F-78140, France

³Quantum information Science, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37830, USA

*aude.lereu@fresnel.fr

Abstract: In photonics and emerging fields of quantum and topological materials, increasing demands are placed upon the state and control of electromagnetic fields. Dielectric multilayer materials may be designed and optimized to possess extremely sharp spectral and angular photonic resonances allowing for the creation of fields orders of magnitude larger than the exciting field. With enhancements of 10^4 and higher, the extreme nature of these resonances places high constraints on the statistical properties of the physical and optical characteristics of the materials. To what extent the spectral and angular shifts occur as a result of fluctuations in the refractive indices and morphologies of the involved low-loss subdomains have not been considered previously. Here, we present how parameter variations such as those caused by fluctuations in deposition rate, yielding bias, random and compensated errors, may affect the resonance properties of low-loss all-dielectric stacks.

© 2019 Optical Society of America under the terms of the [OSA Open Access Publishing Agreement](#)

1. Introduction

Numerous work have been reported on dielectric multilayers optimization using both Bloch surface waves [1–13] or admittance formalism in the total internal reflection conditions [14–19] towards giant field enhancement generation [20–27]. Because of the geometric similarities, the optical response of the optimized dielectric multilayers (DM) is often compared [28–31] with plasmon excitation [32–36] in metal thin films [37]. Resonant DMs can achieve giant optical fields when tuned to their sharp spectral or angular resonances. Similar to plasmonic systems, DMs applications are numerous encompassing sensing [29,38–45], diagnostics [46,47], and/or imaging [48–54]. These applications leverage the DMs' enabling of higher sensitivity, better limit of detection, increase in fluorescence emission intensity, and emission lifetime decrease. Unlike plasmonic systems, DMs exhibit low losses, are not severely limited with respect to the specific subdomain material types, and can be highly optimized for excitation beams with any incident angles and wavelengths. Major advances were presented by Amra et al by introducing the concept of zero-admittance layer (ZAL) [55]. ZALs, allowing for the generation of multiple resonances at different incident angles or excitation wavelengths, achieves field enhancement with arbitrary localization within the stack, i.e., not limited only to the free interface, and irrespective of the effect of the substrate. The configurational flexibility of ZALs can open new opportunities in the field of microcavities or low threshold laser sources. Note that, in the homogenization limit, we expect the fluctuations in the film properties may stimulate similar effect as in the case of effective medium approximation for various particle inclusion scenarios as reported in [56] using particle swarm optimization applied to Bruggeman homogenization formalism.

The superior resonance properties of the DMs, a great asset in sensing and imaging applications, place stringent requirements on the interacting field with respect to the spectral and angular

bandwidths, which could be affected by fluctuations propagated in the optical thicknesses, e.g., via fabrication errors or environmental parameters. If unresolved, such fluctuations can deteriorate the resonance quality limiting the full potential of the DMs. By evaluating the bandwidths of the optical illumination for different DMs, one may conclude that the angular divergence is a limiting factor with respect to the excitation wavelength. This can be seen from Fig. 1, which summarizes our previous results [57] using three DMs designed for a field enhancement factor of $\mathcal{F} = |E|^2/|E_0|^2 = 10^5, 10^4, 10^3$, where E_0 and E are the incident and the corresponding resulting field at the free interface, respectively. From these results one may conclude that for $\mathcal{F} > 10^4$, we have to control the divergence to a precision that is currently not realizable. Therefore, we will focus on optimization and fabrication of DMs for $\mathcal{F} = 10^4$, the highest realizable \mathcal{F} . We investigate here fabrication errors and their effects on the resonance characteristics of the DM by introducing either bias, or random, or compensated errors in the DM design. Indeed, the realization of a multilayer is necessarily tainted with fabrication errors which are related to the deposition technology, to the thickness control technique (optical, quartz, stopwatch ...) and the multilayer design itself [58].

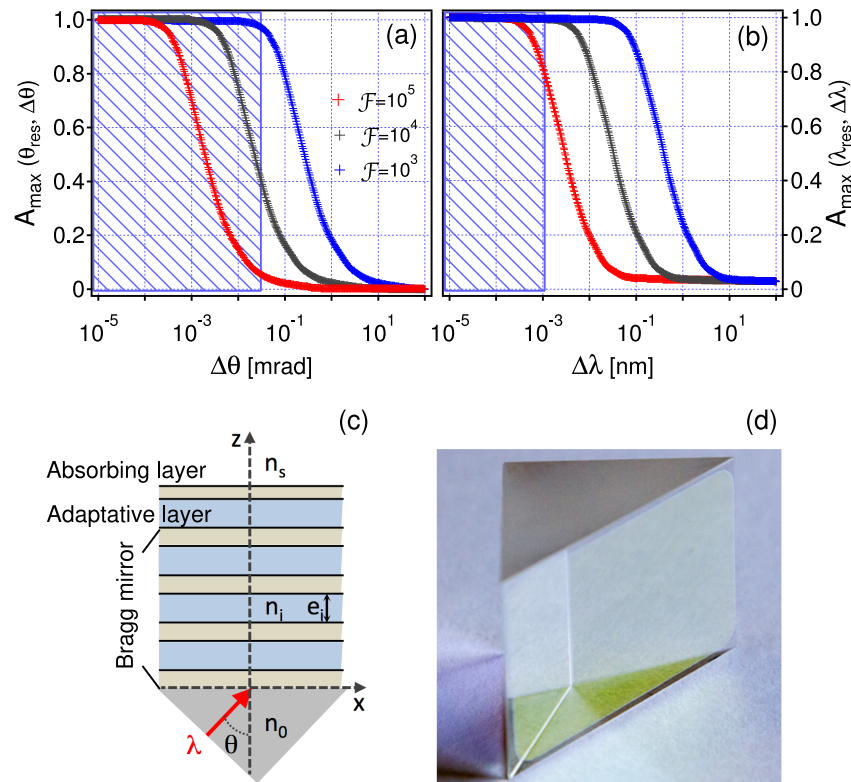


Fig. 1. Maximum of absorption as a function of angular divergence $\Delta\theta$ (a) and spectral bandwidth $\Delta\lambda$ (b). Dielectric multilayers have been optimized for sustaining field enhancement factor \mathcal{F} of 10^5 (red), 10^4 (grey) and 10^3 (blue). The hatched regions mark the experimental regions currently not achievable, for more details refer to [57]. (c) Scheme of a resonant dielectric multilayer under total internal reflection illumination with the absorbing and adaptive layers and the Bragg mirror. (d) Example of realization of a resonant DM on a prism.

The basic principle for optical control of thin solid film deposition [59] is that for a thin layer illuminated at a given controlled wavelength λ_c , extremum in the transmission is achieved whenever the optical thickness ne is a multiple of a quarter of this wavelength with $n(\lambda_c)e = p\lambda_c/4$, p being the number of extremum occurrences. This result remains true if the thickness increases on a multilayer already manufactured, provided that it is of real admittance. So, with taking into account the spectral dispersion of the refractive indices, the deposition thickness e can be controlled, using a monochromator by observing the number p of extremum occurrences via $e = p\lambda_c/4n(\lambda_c)$. To make the DMs, we used a white light source going through the superstrat on which the deposition is ongoing where we select the proper controlled wavelength in real time and we observe the transmission $T(t, \lambda_c)$ over the deposition time. Provided that the deposition rate $v = de/dt$ is quasi-constant, the resulting extrema are then identical to those of $T(e, \lambda_c)$. To spot these extrema, we carry out a real time derivation of the control signal and we stop the deposit as soon as the derivative goes through a zero [59].

We then see a first source of errors comes from the quantity of matter that continues to be deposited from the moment when the stop command was launched and when the "evaporating" is occulted. We are thus witnessing a first type of systematic error similar to a "bias". Moreover the identification of the zeros of the derivative is naturally tainted with errors on either side of these zeros, hence the appearance a second type of "random" error. These latter errors may be partially "compensated" in the case of a monochromatic control for all the stacking and for conditions of use in normal incidence. The component is then much more robust, which justifies the generalization of monochromatic optical control to all complex optical filters with narrow band (as presented here). On the contrary for the fabrication of broadband filters, a "Broadband" control is particularly well suited [60,61].

We consider here the bias errors associated with systematic differences between the theoretical and measured values of the refractive indices n and the physical thicknesses e . We will then apply random and compensated errors on the deposited thickness to evaluate independent errors on a specific or each layer(s) of the DM.

2. Results and discussion

Beforehand, we recall that in optical thin film coatings optimization [62], one can introduce the complex admittance Y defined as the ratio of the magnetic field H over the electric field E when working under plane waves illumination and with linear, isotropic and homogeneous media. We have developed two related optimization methods using the admittance law: 1- consisting in maximizing the absorption A and minimizing the reflection R so, as we are under total internal reflection (i.e. the transmission $T=0$ is purely evanescent), $A = 1$ and $R = 0$, see [17,27] for calculation details, in this case, starting from the substrate, a bilayer is added to leave the imaginary axis and reach the real axis of the admittance, then a quarterwave multidielctric mirror matched for oblique incidence with $k_{Sub} < \sigma < k_L < k_H$, with σ the spatial pulsation and k_i the wavevectors of each materials/media, so that the field in the substrate is evanescent but trigonometric in the stack ; 2- consisting in adding a unique non-absorbing zero-admittance layer (ZAL) over a matched quarterwave multidielctric mirror similar to the first strategy, by controlling the thickness of this unique layer, see [55] for calculation details. Using a ZAL allows in one step to leave the Y imaginary axis and reach the real one. As illustrated in Fig. 1(c), the resulting multidielctric layers are an alternance of high and low refractive indices materials deposited on a prism to experimentally achieve total internal reflection. The presented fabricated DM was optimized here for a TE-polarized excitation beam of wavelength $\lambda_{res}=633$ nm and an incident angle of $\theta_{res}=45^\circ$ as depicted in Fig. 1(c). An example of realization is given in Fig. 1(d).

2.1. Bias errors

We begin our discussion by considering variations on the optical index n and/or in the layer thickness e that can occur, for example, when the control detector of the deposition system or any measurements of n and e exhibit a bias. Thus, differences between the theoretical values and those corresponding to the actual measured n or deposited e , are assumed to be the same for every layers. Application of 0.1- 3% relative errors δn over n or δe over e , linked to the bias, as $b_x x = x \pm \delta x$ with $x = n$ or e , to each layer covers a realistic thin film deposition operation. The considered error range is sufficient for the resulting structure to differ from the original optimized stack, as discussed below.

When the stack behaves as a quarter-wave element at the new incident angle and associated excitation wavelength, the shifted resonance positions can be predicted. Indeed, during optimization, each layer optical thickness is expressed as:

$$n_i(\lambda_{res})e_i \cos\theta_i = \lambda_{res}/4, \quad (1)$$

with λ_{res} , the resonance wavelength, $n_i(\lambda_{res})$, e_i and θ_i the refractive index, the thickness and the incident angle of the i^{th} layer, respectively. With the bias b_e applied to the thicknesses, Eq. 1 is modified as:

$$\begin{aligned} n_i(\lambda_{res})(e_i + b_e) \cos\theta_i &= \lambda_1/4, \\ \text{if } n_i(\lambda_{res})b_e \cos\theta_i &= (\lambda_1 - \lambda_{res})/4, \end{aligned} \quad (2)$$

with λ_1 being the new resonance wavelength. Thus, the new resonance positions can be easily calculated for low values of biases. Note that this can be transposed to applied optical index biases.

We consider biases b_n applied to the refractive indices or b_e applied over the deposited thicknesses and we study the effect as a function of incident angles, keeping the incident wavelength fixed. Denoting the refractive index at the free interface with n_S , from the specific spatial frequency σ_{res} at which the DM was optimized:

$$\sigma_{res} = 2\pi n_S \sin(\theta_{res})/\lambda_{res}, \quad (3)$$

it can be seen that the new biased structures with measured indices $n_i \pm \delta n$ or deposited thicknesses $e_i \pm \delta e$, can be resonant when tuning either the incident angle and/or the excitation wavelength.

The tunability can be further studied from the dispersion relation of the stack as a function of the thickness of the last layer e_N and incident angle (Fig. 2(a)) and as a function of wavelength and incident angle (Fig. 2(b)). The reflectance was here computed for $e_N \pm 5$ nm, and $\lambda \pm 30$ nm and the angular range from $+5^\circ$ to -2.2° (to stay under total internal reflection condition).

The responses of the DM in absorption, angular shift and field enhancement are thus given in Fig. 3 and Fig. 4. Applying an identical bias to every layer, it can be shown that the overall behavior of the absorption curve is globally preserved. Figure 3(a) shows that the absorption peaks are shifted towards higher (lower) resonant angles for positive (negative) error values of n . Similar observations are done for variations over e (data not shown). The maximum of absorption decreases by less than 1% over n , see Fig. 3(d), and by $\approx 3\%$ over e see Fig. 4(a). The applied biases affect mainly the absorption by shifting the illumination conditions. This shift in incident angle, given in Fig. 3(d) and Fig. 4(b), varies from θ_{res} to θ_1 , where θ_1 is function of the biased stack (see Eq. 2) and can be extracted by locating the maximum of absorption (Fig. 3(a)), noting $\theta_1 = \theta_{res}$ when no bias.

Biases also impact the field distribution, and are calculated with respect to the illumination conditions: first, at the frequency σ_{res} from the optimized stack (Fig. 3(b)), second, at the biased conditions, i.e., θ_1 and λ_{res} (Fig. 3(c)). Biases as small as 0.1% have immediate consequences on the field distribution.

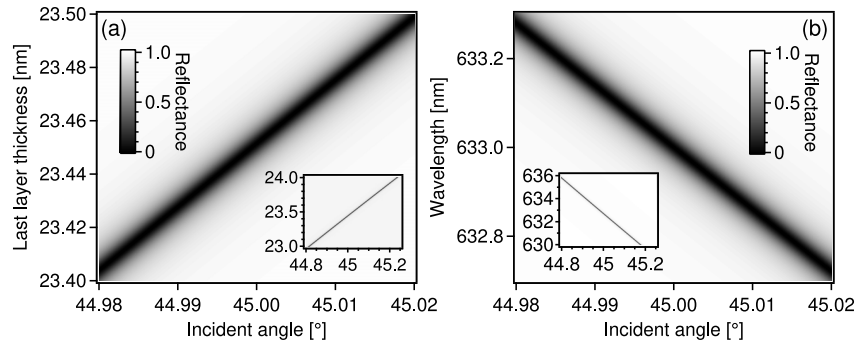


Fig. 2. Dispersion relation mappings as a function of the last layer thickness e_N ($\pm 0.5\text{nm}$) and the incident angle ($\pm 0.2^\circ$) in (a) and as a function of the wavelength ($\pm 3\text{nm}$) and the incident angle in (b). The reflectance varies linearly in the considered ranges of thicknesses, angles and wavelengths. This shows the tunability of the resonant dielectric multilayer and that one can either tune the incident angle or the excitation wavelength.

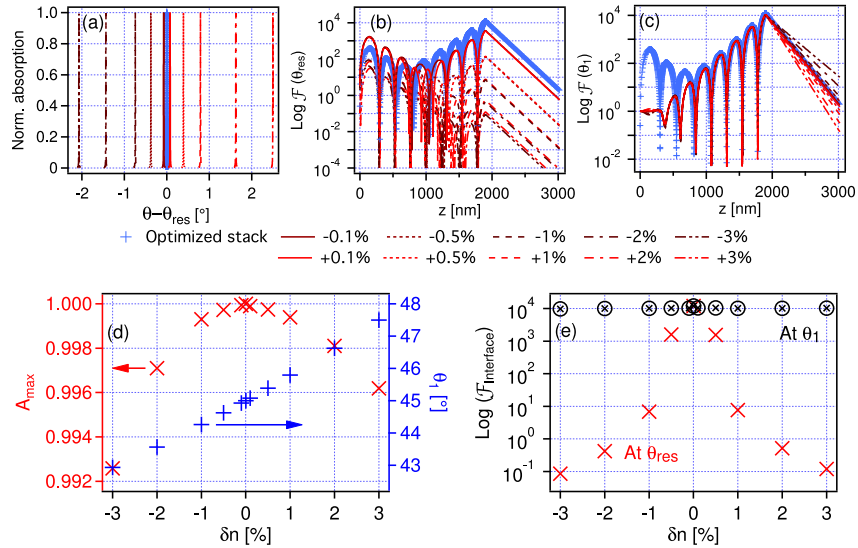


Fig. 3. Effect of a bias on the refractive indices n applied on every layers constituting the resonant DM. Numerical estimations of absorption (a) and field distribution through the stack at the frequencies $\sigma_{res}=(\lambda_{res}, \theta_{res})$ (b) and $\sigma_1=(\lambda_{res}, \theta_1)$ (c). The maximum of absorption (red cross in (d)) and the associated θ_1 (blue cross in (d)) are extracted for each biased structure. The field enhancements at the free interface for both σ_{res} (red cross) and σ_1 (black symbol) are given in (e) as a function of indices error δn induced by a bias b_n applied to every layers.

Under σ_{res} , the field distribution is modified as we increase the fabrication errors; the field enhancement factor decreases by 3 decades for $\delta n=1\%$ (Fig. 3(e)) and by 2 decades for $\delta e=2\%$ (Fig. 4(c)). This shows the importance of determining the refractive index of each material in thin film form prior to deposition. Furthermore, as the bias increases, that is, as we derive from the original optimized DM, the angular variations of the resonance peak increase together with a large degradation of the field enhancement. Under the second illumination conditions, i.e. the new resonance condition, the field enhancement at the free interface is nearly fully conserved

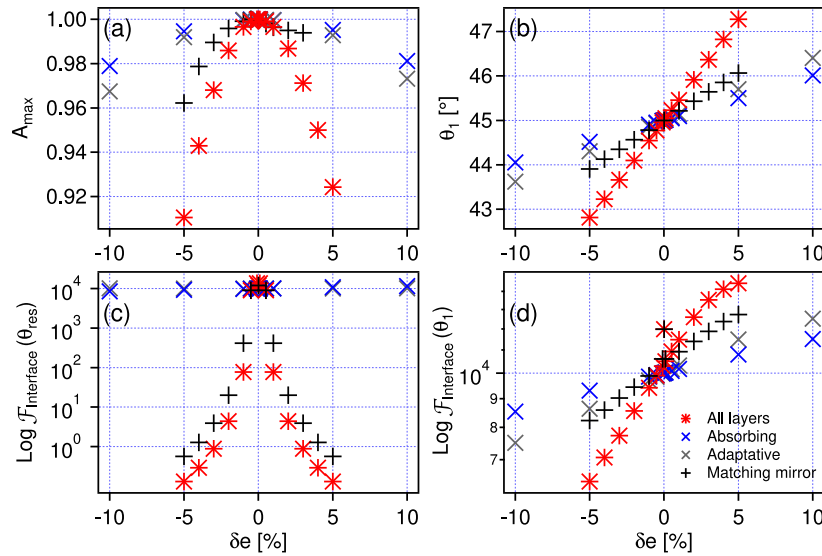


Fig. 4. Effect of biases b_e inducing thickness error δe on the deposited thicknesses e over the maximum of absorption (a) and the associated angle θ_1 (b), and the field enhancement at the free interface for both σ_{res} (c) and σ_1 (d). The red symbols are for δe applied on every layers of the stack, the blue cross for δe on the last absorbing layer, the grey cross for δe on the adaptive layer and the black cross on all the layers constituting the matching mirror.

(black symbols in Fig. 3(e) and red symbols in Fig. 4(d)). However, as predicted, when modifying the incident angles to compensate the bias errors, the penetration depth at the free interface either decreases as θ_1 increases (i.e., higher n or e) or increases as θ_1 decreases (i.e., lower n or e) as evidenced in Fig. 3(c). Finally, note that in Fig. 4, we have also separately evaluated the impact of bias error on the individual last two layers (blue and grey symbols) and only on the Bragg mirror part (black symbols) of the structure (see Fig. 1(c)). We evidenced here that if the last layer thickness may be a critical parameter in term of optimization, the mismatch of the Bragg mirror has even a stronger effect over the fabrication errors.

In conclusion, the applied biases over measurements of n and deposition of e drastically affects the DM's optical response in terms of absorption and field enhancement as the resonance conditions are shifted. Nevertheless, this systematic error can be reduced or even canceled when adapting the spatial frequency from σ_{res} to σ_1 . In doing so, the last parameter to be compromised is the penetration depth of the field in the free space.

2.2. Random errors

Random errors stemming from time dependent variations in the measurements or deposition, for example, due to temperature or pressure variations during experiment can lead to overvaluation or undervaluation of the measured quantities. Therefore, we consider random fluctuations in the deposited thicknesses e using a set of 50 random structures. By numerically introducing 0.1% - 3% random errors δe on the thickness of every layers i.e. e varies within $[e - \delta e, e + \delta e]$ where δe can take any values in the considered range. As an example, we plot the absorption for the first six random structures as a function of the incident angle for five δe values, as shown in Fig. 5, from where we extract the new incident angle θ_1 for each 50 structures. While observing a shift in the resonance, the maximums of absorption are relatively conserved under proper incident conditions.

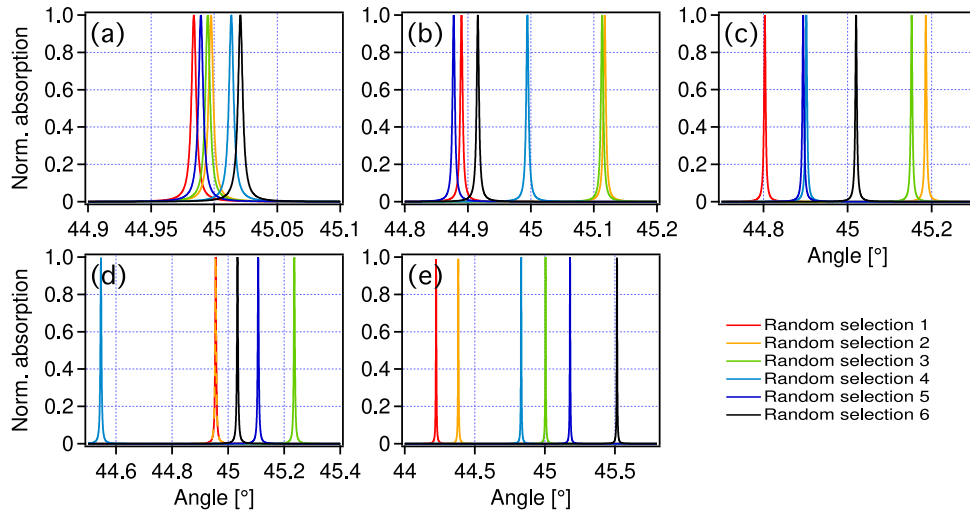


Fig. 5. Numerical absorption of the first six (over 50) random selections of structures when imposing random errors over the thickness of every layer. The applied errors δe are 0.1% in (a), 0.5% in (b), 1% in (c), 2% in (d) and 3% in (e).

Employing the two frequencies σ_{res} and σ_1 , further statistical analysis is presented in Fig. 6, where the maximum of absorption, the associated incident angle θ_1 and field enhancement at the free interface are compiled. As can be seen, increasing δe leads to a higher distribution of the maximum of absorption and θ_1 . In the extreme case of $\delta e=3\%$, the probability of obtaining a structure with a 1% reduced absorption (maximum observed drop), is only at 2%. Then θ_1 is distributed over $\theta_{res} \pm 1^\circ$, which is experimentally easily achievable. We note that the resonance conditions can also be compensated by a spectral distribution centered at $\lambda_1 = \lambda_{res} \pm \delta\lambda$. In the presented structure, a variation of $\pm 1^\circ$ is equivalent to a $\delta\lambda=13\text{nm}$. Regarding the field enhancement, random errors of 0.1% yields negligible effects. For fixed illumination frequency σ_{res} , the distribution over \mathcal{F} remains around 10^4 . But for $\delta e \geq 0.5\%$, the \mathcal{F} at σ_{res} is largely distributed toward lower values of \mathcal{F} . For $\delta e=1\%$, the full range of \mathcal{F} is obtained from 1 up to 10^4 , meaning the probability that the 1% random errors can result in a $\mathcal{F}=10^4$ is almost zero. For higher values of δe , \mathcal{F} distribution does not exceed 1500 for $\delta e=2\%$ and 500 for $\delta e=3\%$. However, when adjusting the incident angle from θ_{res} to θ_1 , the \mathcal{F} distributes around \mathcal{F}_{res} of the optimized resonant DM (Fig. 6). The analysis shows that random errors can be fully, or partially (for higher δe), compensated by spectral and/or angular tuning.

The same random error may be applied only to the last layer, that is, the critical layer in our optimization method (Fig. 7). The thickness of the last layer has to be accurately controlled as a δe of 1% (or δe of 5%) on the last layer induces modifications equivalent to a δe of 0.5% (or δe of 2%) over all thicknesses with respect to the absorption and incident angle distribution. However, the field enhancement and distribution within the multilayer remains largely unaffected. This finding is expected despite the criticality of the last layer's thickness in the optimization method. As we tune the excitation parameters to compensate for the fabrication errors, we also introduce a mismatch of the Bragg mirror, implying the need for controlling the thickness of every layers to limit the optical response variations.

Experimentally, the system is subject to both bias and random errors, it behooves us to consider the combined contribution of both types in Fig. 8 for δe_{bias} of $\pm 1\%$ and δe_{rand} of 0.1 and 0.5%. The result of the analysis shows the spreading of the angular position (Fig. 8(a)) as well as the absorption distribution (Fig. 8(b)) with increasing δe_{rand} . Figure 8(c) confirms that angular or

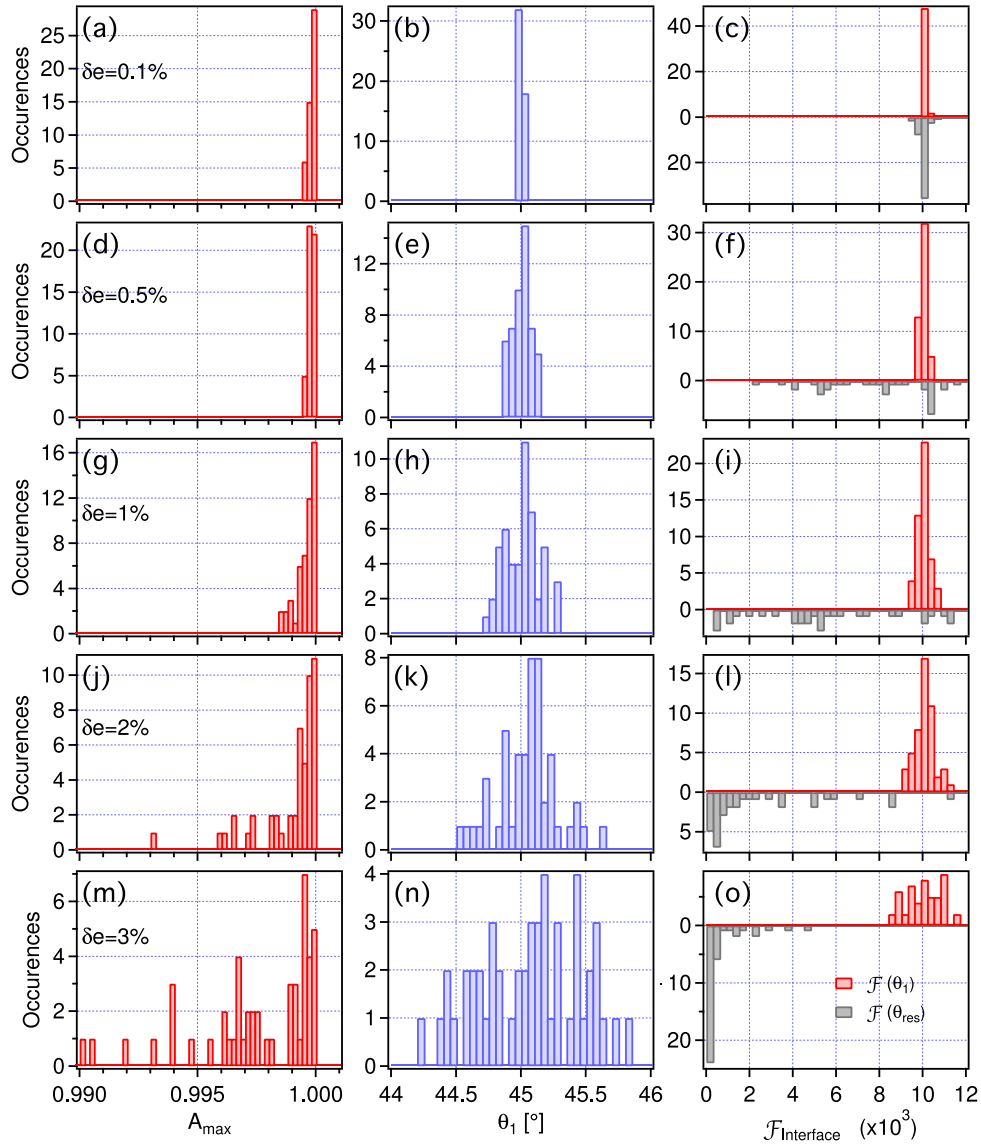


Fig. 6. Histograms over 50 random selections of structures, of the maximum of absorption (first column), the new resonant angle θ_1 (second column) and the field enhancement at the free interface $\mathcal{F}_{\text{Interface}}$ (third column) for both spatial frequencies $\sigma_1 = (\lambda_{\text{res}}, \theta_1)$ (red) and $\sigma_{\text{res}} = (\lambda_{\text{res}}, \theta_{\text{res}})$ (grey). (a-c) $\delta e = 0.1\%$, (d-f) $\delta e = 0.5\%$, (g-i) $\delta e = 1\%$, (j-l) $\delta e = 2\%$, (m-o) $\delta e = 3\%$.

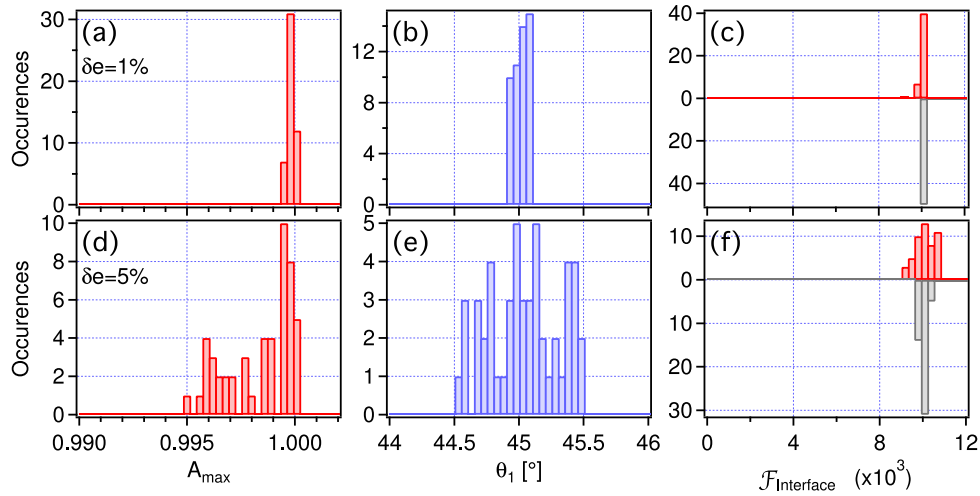


Fig. 7. Histograms over 50 random selections with different last layer thicknesses. The maximum of absorption is given in the first column, the new resonant angle θ_1 in the second column and the field enhancement at the free interface $\mathcal{F}_{Interface}$ in the third column for both spatial frequencies $\sigma_1 = (\lambda_{res}, \theta_1)$ (red) and $\sigma_{res} = (\lambda_{res}, \theta_{res})$ (grey). (a-c) $\delta e = 1\%$ and (d-f) $\delta e = 5\%$.

spectral tunability allows the field enhancement factor to retain its optimized value. Without compensation on the incident conditions, the field enhancement would decrease by at least two decades, as shown in Fig. 8(d). Finally, as in the case of pure bias error, we observe here that the sign of the bias affects the angular shifts. The values of angle and field enhancement at θ_1 shift toward lower values for negative bias and higher values for positive bias, at least for $\delta e_{rand} < \delta e_{bias}$. Indeed negative bias, yielding smaller thicknesses, directly linked to smaller resonance angles. The latter leads to a faster exponential decay of the field at the free interface (as seen in Fig. 3(c)) and to an increase of the field intensity there.

2.3. Compensated errors

Having estimated the impacts of bias and random errors on the optical response of the resonant DM, we finally investigate the most important errors associated with thin film deposition. Generally, the deposition of a multilayer coating inside a vacuum chamber leads to thickness errors stemming from the in-situ diagnostics and monitoring system. For example, time monitoring of the deposited thickness using a quartz crystal generates random or quasi-random errors following a normal dispersion law. It is well known [63,64] that in-situ optical monitoring, in which a real-time measurement of the incoming flux is made using the coating of a glass slide at a specific controlled wavelength, is more efficient and enables to obtain a more accurate spectral response. Indeed, by analyzing the flux, the optical monitoring adjusts the thickness of the following layer minimizing the influence of the thickness error of the previous coated layer. Through this compensated errors, unlike the case where each layer is considered independently during thin film deposition, we can act on the following layer to compensate errors from the previous layer to get a final component with an optical response as close as possible to the theoretical design. Extending our analysis, we now employ the 15-layers design and consider a single monitoring wavelength of 950 nm, sufficiently different from the design resonance wavelength. The optical monitoring is assumed to occur in normal incidence, where optical signals present a good dynamics [65].

The specific deposition systems employed (equipped with Buhler OMS 5100 optical monitoring system), generate both additive (by 0.002%) and multiplicative (by 0.015%) photometric noise at

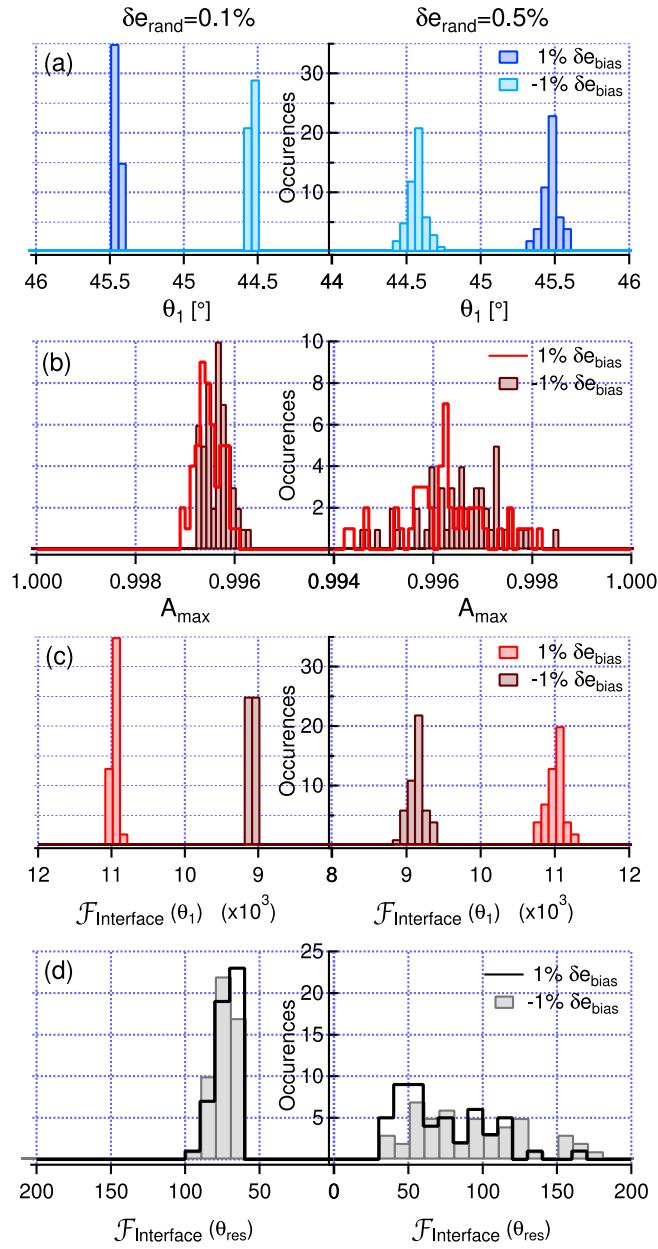


Fig. 8. Histograms over 50 random selections of structures resulting from an imposed bias linked to a δe_{bias} of $\pm 1\%$ with a random error δe_{rand} of 0.1% (first column) and 0.5% (second column).

a wavelength of 633 nm. By simulating 30 deposition runs, i.e., generating 30 different structures, we calculate the corresponding angular resonance and the field enhancement (Fig. 9(a-c)). Using this deposition technology, the approach yields thicknesses that tend to be under-estimated, which implies that the resulting component will have a resonance slightly below 45°. The optical responses remain relatively conserved with an absorption above 99.9% and a field enhancement above 96% but below 98% with the presented technology with in-situ optical diagnostics and monitoring system. However, to establish an upper limit, we increase the photometric noise by 10, resulting in an additive noise of 0.02% and multiplicative noise of 0.15%.

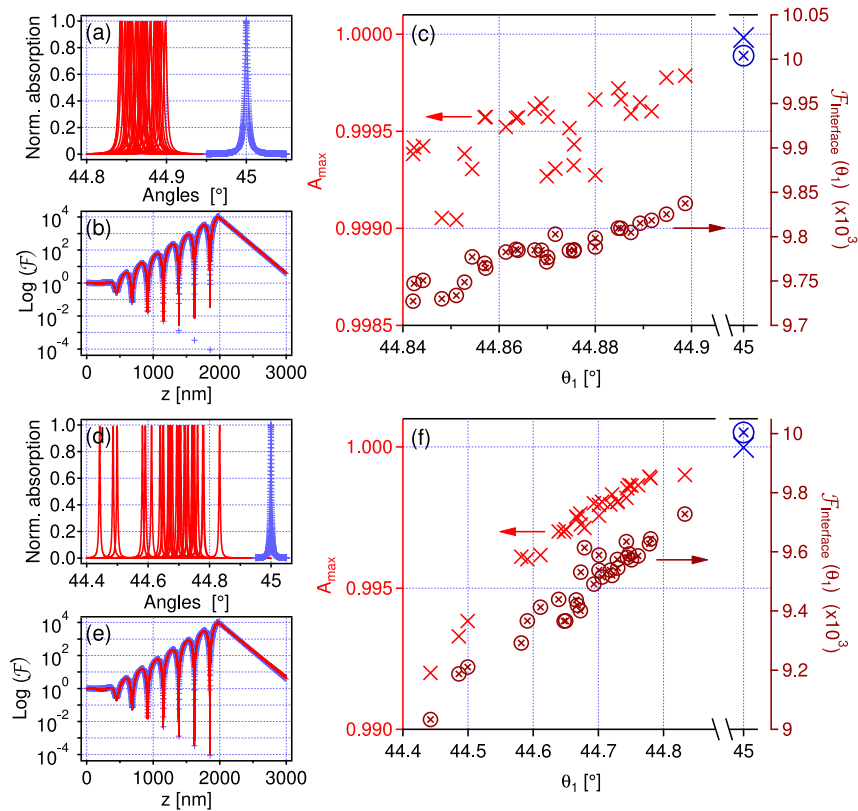


Fig. 9. (a-c) sum up the effect of compensated errors when using an in-situ optical control during deposition. The maximum of absorption stays above 99.9% (red cross in (c)) when adjusting the incident angle between 3.5 to 1.7 mrad (a). The field distribution through the 30 multidielctric stacks in (b) and through the optimized structure (blue symbol in (c)) are very similar with a drop between 96.7% and 97.9% of the field enhancement at the free interface (c). (d-f) illustrate compensated errors with a $10 \times$ noisier in-situ optical control during deposition. The maximum of absorption is kept above 99.2% within an angular range from 10 to 3 mrad. The field distribution in (e) is fairly well conserved with a decrease of the field enhancement at the free interface between 89.5 up to 96.8% with respect to the optimized structure (blue symbol in (e)). Note the blue symbols in each graphs are the values for the optimized structure.

This deposition error corresponds to what may be expected from a typical monitoring system using quartz crystals (Fig. 9(d-f)). Even with such noisy in-situ thickness control, the resulting components are expected to have an optical response very close to that theoretically predicted, given an incident angular adjustment between 0.1 and 0.6°. Reiterating the simulation of 30 runs

and the calculation of the resonance parameters, we find the resulting absorption to be above 99.2% and the field enhancement to vary between 89% and 97%. This demonstrates that with the actual deposition techniques, the fabrication errors are not disruptive for achieving giant optical field generation in resonant dielectric multilayers. The error compensation contains the effect of fabrication error on the final component optical response and the tunability of the excitation parameters can compensate the remaining effects.

3. Conclusions

The presented study of the illumination bandwidths in [57] facilitates the determination of the effects of fabrication errors impacting the optical thicknesses and thus the optical response of resonant dielectric multilayers. The considered ranges of bias, random, and combined errors in the system parameters of refractive index and physical thicknesses provided a reasonable analysis domain useful for experimental design. From the analysis, we conclude that any errors $\geq 1\%$, in the case of a resonant DM designed for a $\mathcal{F}=10^4$, can drastically affect its optical response. However, we also showed that optical performances are quasi-conserved if the incident conditions (in angles and/or wavelengths) can be sufficiently tuned. The dispersion relation mappings show this relationship with a linearity over large ranges. We considered here a DM with a $\mathcal{F}=10^4$ following the limitations given by the optical bandwidths. However, DMs designed with a $\mathcal{F}=10^3$ is approximately 10 time less sensitive to the bias or random errors (data not shown). For DMs with a \mathcal{F} larger than 10^4 , the percentage of error affecting the optical response is expected to be even more critical than the observed 1% here. We stress the need for controlling the thin film deposition, with an accuracy below 1% for each deposited optical thicknesses, in order to minimize the effect on the optical response when both angular and spectral incident conditions are constrained to be fixed by the application. However, when the excitation parameters are not restrictive, the adverse effects can be compensated by a slight tuning of the parameters. Here, the suggested compensation errors took into account the current limitations in optical thin film deposition techniques with optical in-situ controls. The current technology with an in-situ feedback allowing adjustment of the following layer thickness permits fabrication of resonant DMs with errors significantly below than 1%. The optical bandwidths, and specifically the incident beam divergence, remain therefore the main issue for supporting field enhancement up to 10^4 in resonant DM.

Acknowledgments

The authors acknowledge the PSA group for financial support of this work, the ANRT for their support through the CIFRE program and the RCMO Group of the Institut Fresnel for the realization of the coatings. The authors also acknowledge the CNRS and the Aix-Marseille Université. A. P. acknowledges support from the laboratory directed research and development (LDRD) program at the Oak Ridge National Laboratory (ORNL). This work is part of the OpenLab PSA/AMU: Automotive Motion Lab through the StelLab network.

References

1. P. Yeh, A. Yariv, and A. Y. Cho, "Optical surface waves in periodic layered media," *Appl. Phys. Lett.* **32**(2), 104–105 (1978).
2. W. Ng, P. Yeh, P. C. Chen, and A. Yariv, "Optical surface waves in periodic layered medium grown by liquid phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **32**(6), 370–371 (1978).
3. P. Yeh, A. Yariv, and C-S. Hong, "Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory," *J. Opt. Soc. Am.* **67**(4), 423–438 (1977).
4. A. Yariv and P. Yeh, "Electromagnetic propagation in periodic stratified media. II. Birefringence, phase matching, and x-ray lasers," *J. Opt. Soc. Am.* **67**(4), 438–447 (1977).
5. N. Ashby and S. C. Miller, "Interference theory of reflection from multilayered media," *J. Opt. Soc. Am.* **67**(4), 448–453 (1977).

6. E. R. Mendieta and P. Halevi, "Electromagnetic surface modes of a dielectric superlattice: the supercell method," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**(2), 370–381 (1997).
7. W. M. Robertson and M. S. May, "Surface electromagnetic wave excitation on one-dimensional photonic band-gap arrays," *Appl. Phys. Lett.* **74**(13), 1800–1802 (1999).
8. K. Mehrany, S. Khorasani, and B. Rashidian, "Novel optical devices based on surface wave excitation at conducting interfaces," *Semicond. Sci. Technol.* **18**(6), 582–588 (2003).
9. J. Martorell, D. W. L. Sprung, and G. V. Morozov, "Surface TE waves on 1D photonic crystals," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**(8), 630–638 (2006).
10. F. Michelotti, A. Sinibaldi, P. Munzert, N. Danz, and E. Descrovi, "Probing losses of dielectric multilayers by means of Bloch surface waves," *Opt. Lett.* **38**(5), 616–618 (2013).
11. V. Koju and W. M. Robertson, "Excitation of Bloch-like surface waves in quasi-crystals and aperiodic dielectric multilayers," *Opt. Lett.* **41**(13), 2915 (2016).
12. R. Wang, H. Xia, D. Zhang, J. Chen, L. Zhu, Y. Wang, E. Yang, T. Zang, X. Wen, G. Zou, P. Wang, H. Ming, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, "Bloch surface waves confined in one dimension with a single polymeric nanofibre," *Nat. Commun.* **8**(1), 14330 (2017).
13. R. Dubey, E. Barakat, M. Hayrinen, M. Roussey, S. K. Honkanen, M. Kuittinen, and H. P. Herzig, "Experimental investigation of the propagation properties of Bloch surface waves on dielectric multilayer platform," *J. Eur. Opt. Soc.-Rapid Publ.* **13**(1), 5 (2017).
14. R. C. Nesnidal and T. G. Walker, "Multilayer dielectric structure for enhancement of evanescent waves," *Appl. Opt.* **35**(13), 2226–2229 (1996).
15. L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, "Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering," *Opt. Express* **20**(14), 15734–15751 (2012).
16. R. Sainidou, J. Renger, T. V. Teperik, M-U. Gonzalez, R. Quidant, and F. J. Garcia de Abajo, "Extraordinary All-Dielectric Light Enhancement over Large Volumes," *Nano Lett.* **10**(11), 4450–4455 (2010).
17. C. Ndiaye, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Ausserré, and C. Amra, "Optimal design for 100% absorption and maximum field enhancement in thin-film multilayers at resonances under total reflection," *Appl. Opt.* **50**(9), C382–C387 (2011).
18. C. Amra, C. Ndiaye, M. Zerrad, and F. Lemarchand, "Optimal Design for Field Enhancement in optical coatings," *Proc. SPIE* **8168**, 816808 (2011).
19. A. L. Lereu, M. Zerrad, C. Ndiaye, F. Lemarchand, and C. Amra, "Scattering losses in multilayer structures designed for giant optical field enhancement," *Appl. Opt.* **53**(4), A412–A416 (2014).
20. R. Kaiser, Y. Lévy, N. Vansteenkiste, A. Aspect, W. Seifert, D. Leipold, and J. Mlynek, "Resonant enhancement of evanescent waves with a thin dielectric waveguide," *Opt. Commun.* **104**(4-6), 234–240 (1994).
21. G. Labeysrie, A. Landragin, J. Von Zanthier, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, C. Westbrook, and A. Aspect, "Detailed study of a high-finesse planar waveguide for evanescent wave atomic mirrors," *Quantum Semiclassical Opt.* **8**(3), 603–627 (1996).
22. P. C. Ke, X. S. Gan, J. Szajman, S. Schilders, and M. Gu, "Optimizing the strength of an evanescent wave generated from a prism coated with a double-layer thin-film stack," *Bioimaging* **5**(1), 1–8 (1997).
23. M. D. Perry, R. D. Boyd, J. A. Britten, D. Decker, B. W. Shore, C. Shannon, and E. Shults, "High-efficiency multilayer dielectric diffraction gratings," *Opt. Lett.* **20**(8), 940–942 (1995).
24. J. K. Chua and V. M. Murukeshan, "Resonant amplification of frustrated evanescent waves by single dielectric coating," *Opt. Commun.* **283**(1), 169–175 (2010).
25. E. Descrovi, T. Sfez, L. Dominici, W. Nakagawa, F. Michelotti, F. Giorgis, and H-P. Herzig, "Near-field imaging of Bloch surface waves on silicon nitride one-dimensional photonic crystals," *Opt. Express* **16**(8), 5453–5464 (2008).
26. C. Ndiaye, M. Zerrad, A. L. Lereu, R. Roche, P. Dumas, F. Lemarchand, and C. Amra, "Giant optical field enhancement in multi-dielectric stacks by photon scanning tunneling microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **103**(13), 131102 (2013).
27. A. L. Lereu, M. Zerrad, M. Petit, F. de Fornel, and C. Amra, "Multi-dielectric stacks as a platform for giant optical field," *Proc. SPIE* **9162**, 916219 (2014).
28. A. Shalabney and I. Abdulhalim, "Electromagnetic fields distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance sensors," *Sens. Actuators, A* **159**(1), 24–32 (2010).
29. A. Sinibaldi, N. Danz, E. Descrovi, P. Munzert, U. Schulz, F. Sonntag, L. Dominici, and F. Michelotti, "Direct comparison of the performance of Bloch surface wave and surface plasmon polariton sensors," *Sens. Actuators, B* **174**, 292–298 (2012).
30. W. YuHang, Z. Zheng, S. XiaoGang, B. YuSheng, and L. JianSheng, "Hybrid plasmon waveguide leveraging Bloch surface polaritons for sub-wavelength confinement," *Sci. China: Technol. Sci.* **56**(3), 567–572 (2013).
31. Z. Sekkat, S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, S. Refki, H. Ishitobi, Y. Inouye, and S. Kawata, "Plasmonic coupled modes in metal-dielectric multilayer structures: Fano resonance and giant field enhancement," *Opt. Express* **24**(18), 20080–20088 (2016).
32. R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Phys. Rev.* **106**(5), 874–881 (1957).
33. A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, P. G. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, "Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy," *Ultramicroscopy* **100**(3-4), 429–436 (2004).

34. A. Passian, A. L. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, "Imaging standing surface plasmons by photon tunneling," *Phys. Rev. B* **71**(16), 165418 (2005).
35. E. Ozbay, "Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions," *Science* **311**(5758), 189–193 (2006).
36. A. Archambault, T. V. Teperik, F. Marquier, and J. J. Greffet, "Surface plasmon Fourier optics," *Phys. Rev. B* **79**(19), 195414 (2009).
37. E. Kretschmann, "The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons," *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **241**(4), 313–324 (1971).
38. W. A. Challenor, J. D. Edwards, R. W. McGowan, J. Skorjanec, and Z. Yang, "A multilayer grating-based evanescent wave sensing technique," *Sens. Actuators, B* **71**(1-2), 42–46 (2000).
39. K. Toma, E. Descrovi, M. Toma, M. Ballarini, P. Mandracci, F. Giorgis, A. Mateescu, U. Jonas, W. Knoll, and J. Dostalek, "Bloch surface wave-enhanced fluorescence biosensor," *Biosens. Bioelectron.* **43**, 108–114 (2013).
40. F. Frascella, S. Ricciardi, P. Rivolo, V. Moi, F. Giorgis, E. Descrovi, F. Michelotti, P. Munzert, N. Danz, L. Napione, M. Alvaro, and F. Bussolino, "A Fluorescent One-Dimensional Photonic Crystal for Label-Free Biosensing Based on Bloch Surface Waves," *Sensors* **13**(2), 2011–2022 (2013).
41. A. Sinibaldi, R. Rizzo, G. Figliozzi, E. Descrovi, N. Danz, P. Munzert, A. Anopchenko, and F. Michelotti, "A full ellipsometric approach to optical sensing with Bloch surface waves on photonic crystals," *Opt. Express* **21**(20), 23331 (2013).
42. A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Passian, and C. Amra, "Surface plasmons and Bloch surface waves: towards optimized ultra-sensitive optical sensors," *Appl. Phys. Lett.* **111**(1), 011107 (2017).
43. F. Michelotti, R. Rizzo, A. Sinibaldi, P. Munzert, C. Wachter, and N. Danz, "Design rules for combined label-free and fluorescence Bloch surface wave biosensors," *Opt. Lett.* **42**(14), 2798 (2017).
44. A. Occhicone, A. Sinibaldi, F. Sonntag, P. Munzert, N. Danz, and F. Michelotti, "A novel technique based on Bloch surface waves sustained by one-dimensional photonic crystals to probe mass transport in a microfluidic channel," *Sens. Actuators, B* **247**, 532–539 (2017).
45. P. Munzert, N. Danz, A. Sinibaldi, and F. Michelotti, "Multilayer coatings for Bloch surface wave optical biosensors," *Surf. Coat. Technol.* **314**, 79–84 (2017).
46. A. Sinibaldi, C. Sampaoli, N. Danz, P. Munzert, L. Sibilio, F. Sonntag, A. Occhicone, E. Falvo, E. Tremante, P. Giacomini, and F. Michelotti, "Detection of soluble ERBB2 in breast cancer cell lysates using a combined label-free fluorescence platform based on Bloch surface waves," *Biosens. Bioelectron.* **92**, 125–130 (2017).
47. Y. Liu, J. Chen, M. Du, X. Wang, X. Ji, and Z. He, "The preparation of dual-functional hybrid nanoflower and its application in the ultrasensitive detection of disease-related biomarker," *Biosens. Bioelectron.* **92**, 68–73 (2017).
48. M. Ballarini, F. Frascella, F. Michelotti, G. Digregorio, P. Rivolo, V. Paeder, V. Musi, F. Giorgis, and E. Descrovi, "Bloch surface waves-controlled emission of organic dyes grafted on a one dimensional photonic crystal," *Appl. Phys. Lett.* **99**(4), 043302 (2011).
49. M. Ballarini, F. Frascella, E. Enrico, P. Mandracci, N. De Leo, F. Michelotti, F. Giorgis, and E. Descrovi, "Bloch surface waves-controlled fluorescence emission: Coupling into nanometer-sized polymeric waveguides," *Appl. Phys. Lett.* **100**(6), 063305 (2012).
50. S. Pirota, X. G. Xu, A. Delfan, S. Mysore, S. Maiti, G. Dacarro, M. Patrini, M. Galli, G. Guizzetti, D. Bajoni, J. E. Sipe, G. C. Walker, and M. Liscidini, "Surface-Enhanced Raman Scattering in Purely Dielectric Structures via Bloch Surface Waves," *J. Phys. Chem. C* **117**(13), 6821–6825 (2013).
51. R. Badugu, K. Nowaczyk, E. Descrovi, and J. R. Lakowicz, "Radiative decay engineering 6: Fluorescence on one-dimensional photonic crystals," *Anal. Biochem.* **442**(1), 83–96 (2013).
52. E. Descrovi, D. Morrone, A. Angelini, F. Frascella, S. Ricciardi, P. Rivolo, N. De Leo, L. Boarino, P. Munzert, F. Michelotti, and F. Giorgis, "Fluorescence imaging assisted by surface modes on dielectric multilayers," *Eur. Phys. J. D* **68**(3), 53 (2014).
53. K. Ray, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, "Bloch surface wave-coupled emission from quantum dots by ensemble and single molecule spectroscopy," *RSC Adv.* **5**(67), 54403–54411 (2015).
54. R. Wang, Y. Wang, D. Zhang, G. Si, L. Zhu, L. Du, S. Kou, R. Badugu, M. Rosenfeld, J. Lin, P. Wang, H. Ming, X. Yuan, and J. R. Lakowicz, "Diffraction-Free Bloch Surface Waves," *ACS Nano* **11**(6), 5383–5390 (2017).
55. C. Amra, M. Zerrad, F. Lemarchand, A. L. Lereu, A. Passian, A. Zapien, and M. Lequime, "Energy density engineering via zero admittance domains in all-dielectric stratified materials," *Phys. Rev. A* **97**(2), 023819 (2018).
56. A. Siabi-Garjan and R. Hassanzadeh, "A computational approach for engineering optical properties of multilayer thin films: Particle swarm optimization applied to Bruggeman homogenization formalism," *Eur. Phys. J. Plus* **133**(10), 419 (2018).
57. M. Zerrad, A. L. Lereu, C. N'diaye, F. Lemarchand, and C. Amra, "Bandwidths limitations of giant optical field enhancements," *Opt. Express* **25**(13), 14883 (2017).
58. B. Badoil, F. Lemarchand, M. Cathelinaud, and M. Lequime, "Manufacturing of an absorbing filter controlled with a broadband optical monitoring," *Opt. Express* **16**(16), 12008–12017 (2008).
59. M. Candille, "Détermination du Critre D'arrêt Pour le Maximtre Monochromatique, Systeme de Contrôle Optique de Couches Minces Multidielectriques," *Opt. Acta* **26**(12), 1477–1486 (1979).
60. B. Badoil, F. Lemarchand, M. Cathelinaud, and M. Lequime, "An Error Compensation Strategy for Broadband Optical Monitoring," in *Optical Interference Coatings* (Optical Society of America, 2007), p. WC5.

61. B. Badoil, F. Lemarchand, M. Cathelinaud, and M. Lequime, "Interest of broadband optical monitoring for thin-film filter manufacturing," *Appl. Opt.* **46**(20), 4294–4303 (2007).
62. H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 3rd ed. (Institute of Physics, 2001).
63. B. T. Sullivan and J. A. Dobrowolski, "Deposition error compensation for optical multilayer coatings. I. Theoretical description," *Appl. Opt.* **31**(19), 3821 (1992).
64. B. T. Sullivan and J. A. Dobrowolski, "Deposition error compensation for optical multilayer coatings. II. Experimental results-sputtering system," *Appl. Opt.* **32**(13), 2351 (1993).
65. A. Zöllner, M. Boos, R. Goetzmann, H. Hagedorn, and W. Klug, "Substantial progress in optical monitoring by intermittent measurement technique," *Proc. SPIE* **5963**, 59630D (2005).



Surface plasmons and Bloch surface waves: Towards optimized ultra-sensitive optical sensors

A. L. Lereu,^{1,a)} M. Zerrad,¹ A. Passian,² and C. Amra¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, 13013 Marseille, France

²Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37833, USA

(Received 15 May 2017; accepted 18 June 2017; published online 7 July 2017)

In photonics, the field concentration and enhancement have been major objectives for achieving size reduction and device integration. Plasmonics offers resonant field confinement and enhancement, but ultra-sharp optical resonances in all-dielectric multi-layer thin films are emerging as a powerful contestant. Thus, applications capitalizing upon stronger and sharper optical resonances and larger field enhancements could be faced with a choice for the superior platform. Here, we present a comparison between plasmonic and dielectric multi-layer thin films for their resonance merits. We show that the remarkable characteristics of the resonance behavior of optimized dielectric multi-layers can outweigh those of their metallic counterpart. *Published by AIP Publishing.*
[\[http://dx.doi.org/10.1063/1.4991358\]](http://dx.doi.org/10.1063/1.4991358)

Man-made photonic systems inspired by nature,¹ such as photonics crystals,^{2–4} multilayered structures,^{5,6} and nano-structure arrays,^{7–9} strive to control light. One exception that possibly goes beyond nature is the negative refraction, the basis for superlens effects in metamaterials.^{10,11} Common to many of these photonic systems is that they can either concentrate the far field onto a certain region or enhance the near field at the interface of a structure. In this paper, we study the optical resonances and near field enhancements of uniform thin film structures. Excitation of surface modes in substrate supported single planar films quite often exhibits resonance spectra suitable for sensing applications. For example, the spectral sensitivity of surface plasmon (SP) sensors and single dielectric film sensors has been discussed by Yu and Fan.¹² We present a comparison of the resonances exhibited by surface plasmons in metal thin films to those of Bloch surface waves (BSW) in dielectric multi-layers.^{6,13–17} Analogous to the electronic bandgaps in a solid due to the periodicity of the crystal lattice, the periodicity presented by the alternating dielectric function of a stack causes a bandgap with a Bloch type photonic propagation in the direction perpendicular to the one dimensional lattice.

Surface plasmons were predicted by Ritchie¹⁸ to explain energy losses in a metallic foil by bombarding electrons and not to attain a method for the field concentration. However, excitation of plasmons was observed to lead to strong near field enhancement and energy confinement,^{19–22} providing a basis for widespread applications. The prism coupling method²³ devised to achieve optical excitation of plasmons is well-studied and widely used in optical sensors,^{24–26} for biology^{27,28} and gas detection,^{29,30} to mention a few. Gradually, similar prism supported systems were experimented using dielectric multi-layers. They have been investigated both from the point of view of precise fabrication^{31,32} and for their optical guided response/propagation.^{33–35} As with plasmons, here again observation of field enhancement was neither the objective nor expected.³⁶ Note that studies of combination^{37,38} or

comparison^{13,14} of both surface plasmons (SPs) and Bloch surface waves (BSWs) have been reported, including the large fields of Tamm plasmons, which integrates dielectric stacks with a metallic thin film on top.³⁹

The concept of BSWs, supported by dielectric multi-layers, was introduced using band structure considerations^{40–44} or using optical thin film methods.^{15,17,45–47} When deposited on a prism coupler, such a dielectric multi-layer can indeed support surface waves, resulting in intense field enhancements at the free interface.^{16,48–54} While both methods appear to share similar features involving thin layer deposition on a prism, with the alternation of quarter-wave thick, high (H), and low (L) refractive index material layers, the work of Refs. 13 and 14, however, appears more similar to a “statistical” optimization approach on the material thicknesses and the number of HL couples rather than an “analytical” approach to achieve an optimum optical response looking at the minimum of the reflectance. In our optimization method,^{15,17} we use the well-known optical thin film admittance formalism,⁵⁵ where the complex admittance \mathcal{Y} links the electric \mathcal{E} and magnetic \mathcal{H} fields together such as $\mathcal{H}=\mathcal{Y}\mathcal{E}$. Our optimization method employs the admittance formalism under total internal reflection (TIR) and resonance conditions, where the transmission is purely evanescent and can be considered null from the energy point of view. This is an ideal arrangement for sensing applications, where maximizing the field enhancement at the free surface implies maximizing the absorption within the stack.^{15,17} An example of the field distribution of an optimized structure is given in Fig. 1(a). As defined in Ref. 6, our optimized dielectric multi-layers are similar to those supporting BSWs with a Bragg mirror part matched for oblique incidence and the last two layers with adapted thicknesses to get the sharp optical resonance when working in TIR conditions. We will thus use the notation o-BSWs for “optimized BSWs,” throughout the manuscript.

Here, we aim to compare the characteristics of resonant dielectric multi-layer systems (BSWs and o-BSWs) and the surface plasmon (SP) based systems as a reference. Specifically, our numerical comparison considers the illumination and

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed: aude.lereu@fresnel.fr

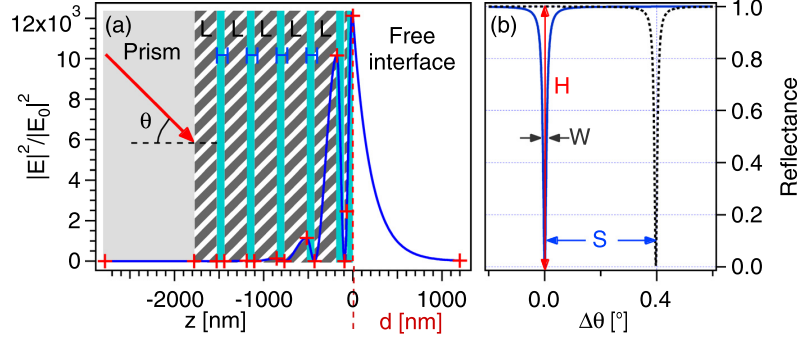


FIG. 1. An optimized Bloch surface wave (o-BSW) structure fabricated with a succession of materials with low (hatched regions) and high (blue regions) refractive indices deposited on a glass prism (a) and the characteristics of a stack resonance (b). The surrounding at the free interface is taken to be deionized water. The electric field distribution is given by the blue curve throughout the dielectric multi-layers, and the red crosses highlight the field at the interfaces. The z denotes the position within the stack, and d denotes the region ($z > 0$) after the free interface where we consider the \mathcal{E} field decay. The reflectance of an o-BSW system at the resonance, i.e., $\Delta\theta=0$, is shifted to $\Delta\theta=S$, when the refractive index varies by 10^{-2} at the free interface. The height H and FWHM (W) of the resonant peak are used to extract the figure of merit FOM for each considered configuration.

material parameters used in the study by Sinibaldi *et al.*^{13,14} In their work, numerical calculations of the figure of merit (FOM) were expressed as $FOM = \frac{H}{W}S$, where H and W are the height and the full width half maximum (FWHM) of the reflected peak under resonance conditions, respectively, and S denotes the angular shift of the resonance peak induced by the refractive index changes at the free interface [see Fig. 1(b)]. We will also compare the resulting field enhancement at the free interface for the three cases, i.e., SP, BSW, and o-BSW systems.

To make a comparison, we have designed o-BSWs under the two sets of illumination conditions indicated in Refs. 13 and 14, that is, at 804 and 543 nm (as shown in Table I), with TE-polarization in both cases. Of course, the employed dielectric material indices for the LH layers, the prism (n_p), and the surrounding (n_s) proposed in Refs. 13 and 14 are also used in our optimization and listed in Table I. For the SP excitation conditions, we have used TM-polarized illumination with the incidence angle and metal thickness chosen for optimum plasmon resonances (65° for a 46.5 nm gold thin layer and 74° for 44.7 nm of silver for 804 and 543 nm, respectively), as summarized in Table I.

In Fig. 2, we compare the figures of merit FOM and the angular shift $\Delta\theta$ for the three systems SP, BSW, and o-BSW. As can be seen, the dielectric multi-layers result in a FOM that is higher by at least one decade when compared to that of the SP. It is also seen that for each considered case, the o-BSW yields the highest FOM with a maximum increase up to 3 decades when compared to the SP system. The FOM for

the BSW system is improved by only one decade with respect to the SP performance. Furthermore, in o-BSW stacks, we can improve the FOM as we decrease the imaginary part n'' of the dielectric refractive index $n = n' + in''$. This is expected as the optical resonance and field enhancement become sharper and stronger when n'' decreases. However, one has to keep in mind the illumination bandwidths required to achieve such stronger optical resonances.⁵⁶

Indeed, the current experimental limits, achievable in terms of angular divergence (Δi) and spectral bandwidth ($\Delta\lambda$), are $\Delta i=0.1$ mrad and $\Delta\lambda=1$ pm. We therefore predicted, in Ref. 56, the effect of the illumination bandwidths on the resulting field enhancement for o-BSW optimized with different n'' values. For example, for an o-BSW optimized with $n''=10^{-4}$, controlling $\Delta\lambda$ down to the picometer is sufficient to experimentally get the maximum field enhancement (\mathcal{M}) predicted, whereas for Δi at 0.1 mrad, the experimental \mathcal{M} goes down to 50%. This degrades further by decreasing n'' . Therefore, to improve the FOM , an optimum value for the n'' value is in the order of 10^{-4} , considering illumination bandwidths that can be experimentally achieved. The predicted 3–4 decade FOM improvement for the o-BSW system with respect to the SP system is thus overestimated and should be limited to 2 decades. Similarly, in the case of the BSW system, a predicted improvement, of the FOM by about 1 decade, was experimentally demonstrated to be similar to the SP systems.^{13,14} Optimizing the BSW systems is therefore a good alternative to achieve an enhanced FOM , i.e., a higher sensing sensitivity.

TABLE I. Structural and optical parameters of the Bloch surface waves (BSW), the optimized Bloch surface waves (o-BSW), and the surface plasmons (SP).

804 nm, $n_p=1.52$, $n_s=1.33$			543 nm, $n_p=1.518$, $n_s=1.3348$		
$n_L=1.465$, $n_H=2.051$			$n_L=1.4555$, $n_H=2.096$		
BSWs	o-BSWs	SPs	BSWs	o-BSWs	SPs
65° , TE	65° , TE	65° , TM	63° , TE	63° , TE	74° , TM
$d_L=495$ nm	$d_L=430$ nm	$d_{Au}=46.5$ nm	$d_L=247$ nm	$d_L=252$ nm	$d_{Ag}=44.7$ nm
$d_H=170$ nm	$d_H=133$ nm	...	$d_H=130$ nm	$d_H=85$ nm	...
$n''=10^{-4}$	$10^{-4} \leq n'' \leq 10^{-6}$	n_{Au} (Ref. 59)	$10^{-4} \leq n'' \leq 10^{-6}$	$10^{-4} \leq n'' \leq 10^{-6}$	n_{Ag} (Ref. 59)

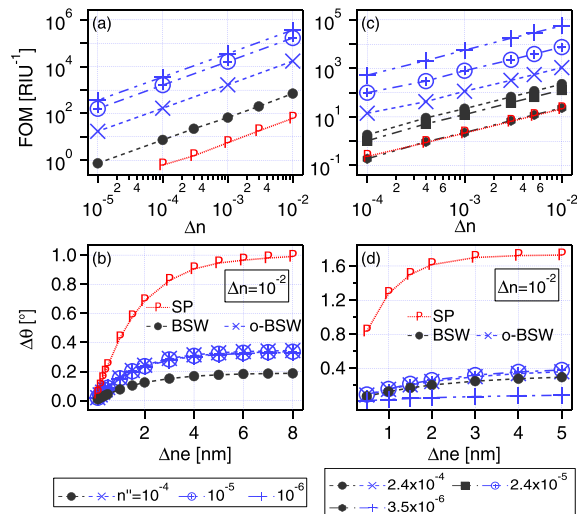


FIG. 2. Comparison of plasmonic (red) and dielectric BSW (black) and o-BSW (blue) configurations. The predicted figure of merit FOM is shown as a function of the surrounding refractive index for 804 nm (a) and for 543 nm (c). The angular shift of the resonance peak is shown as a function of the surrounding optical thickness for 804 nm (b) and 543 nm (d), respectively. The BSW and o-BSW have been plotted for different imaginary parts of the refractive index. For the SP system, optimized gold and silver thin films were used as references, for the 804 and 543 nm excitation lines, respectively.

Finally, concerning the detection limit, we study the angular shifts caused by optical refractive index modifications at the free interface in Figs. 2(b) and 2(d). In the SP case, presented here, for a Δne value of 5 nm, for example, the angular shift ($\Delta\theta$) is in the order of one degree [red curve in Figs. 2(b) and 2(d)], where for the dielectric cases, $\Delta\theta$ is below 0.4 degrees. We observe that for the o-BSW types, the angular shift predicted here is slightly [by a 1.8 factor in Figs. 2(b) and 1.3 factor in Fig. 2(d)] above that of the BSW, further motivating the optimization scheme. In addition, the smaller angular variations for sharper resonances observed in dielectric multilayer sensors may be offset by the possibility of differentiating fine peak shifts. Note also that, for both SP⁵⁷ and BSW⁵⁸ systems, the phase shift technique, based on interferometric measurements, has exceeded the angular shift technique in terms of sensing sensitivity, with a detection of refractive index variations down to 10^{-6} for the SP case. In Fig. 2, we predict that with the classical angular shift technique using o-BSW systems, one can achieve sensing sensitivity comparable to the SP system when employing phase sensitive measurements,⁵⁷ showing anew the potential of optimized BSW toward sensing applications.

The three considered systems may also be investigated for their field enhancement as a function of distance (d) from the free interface. Figure 3 highlights the much stronger field enhancements found for the dielectric-based structures. Compared to the SP systems, the o-BSW systems exhibit enhancements by at least one decade and up to 3 decades using the lowest imaginary part of the refractive index ($n''=3.5 \times 10^{-6}$). We observe that both dielectric systems follow similar laws for the field enhancement with respect to d although the FOM representing the o-BSW systems is shifted toward higher values by at least one decade. This implies that

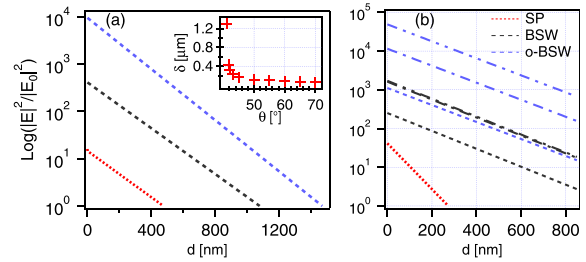


FIG. 3. Field enhancement corresponding to 804 nm (a) and 543 nm (b) excitations as a function of the distance from the free interface d , for the plasmonic (red), the BSW (black), and the o-BSW (blue) systems, respectively. (b) Multiple values of the imaginary part (n'') within the stack have been considered. The dashed curves are for $n''=2.4 \times 10^{-4}$, dotted dashed curves for $n''=2.4 \times 10^{-5}$, and the double dotted dashed curves for $n''=3.5 \times 10^{-6}$. The inset represents the penetration depth δ as a function of incident angles for o-BSW systems designed for an air environment under a TE-polarized illumination of wavelength 804 nm.

obtaining a field enhancement of 10^2 in both cases would require $d=350$ nm for the BSW system and $d=800$ nm for the o-BSW system. This is another point to be taken into account for ultra-sensitive sensing applications, where plasmons seem more superior than dielectric competitors. On the one hand, having a larger field enhancement helps detecting the decrease in an analyte concentration and therefore improves the sensitivity of the system; on the other hand, having a larger zone of interaction, i.e., larger penetration depth (δ), may introduce noise due to the interaction with molecules located farther from the sensing surface. However, for the dielectric systems, at least in the case of o-BSW, one can slightly control the penetration depth by designing the resonance at incident angles larger than the critical angle. As can be seen from the inset of Fig. 3(a), δ of the o-BSW system designed for incidence angles is in the range of 41.2° to 70° . The field distribution in the near surface region d , marked in Fig. 1, allows extraction of the δ by fitting the Beer-Lambert law ($I(d) \propto e^{-d/\delta}$) for each o-BSW structure, whereas close to the critical angle (41.2° for Air), δ is very large, and it becomes similar to that of the SP system when using larger incident angles. For example, in the inset of Fig. 3(a), at 45° , δ_{o-BSW} is already below 200 nm, which is in the order of the typical δ_{SP} . Thus, the δ tunability of the o-BSW systems is a promising feature for ultra-sensitive sensing applications.

In conclusion, we have numerically compared the figure of merit and the field enhancement of dielectric multi-layers that were optimized according to the method reported by Sinibaldi *et al.*^{13,14} with our synthesis method^{15,16} using SP based systems as a reference. The considered comparisons based on angular shifts of the optical resonances may be extended to encompass spectral or phase shifts. The 3 decade improvement of the FOM observed in the o-BSW systems compared to plasmonic systems mainly results from resonances that are much narrower, leading to the improved detection limit of angular shifts. A clear improvement is expected when using dielectric instead of metallic systems because of sharper and stronger resonances exhibited by the former. However, these extreme dielectric resonances are highly dependent on the control of the incident illumination bandwidths. The

extreme resonances constitute the major limitations in using dielectric multi-layers as their uses become experimentally challenging for dielectric multi-layers designed with $n'' < 10^{-5}$. This compromises between strong and sharp versus robust, but large resonances need to be investigated and adapted according to the intended applications. Surface plasmons still have a great deal to play in the field of prism supported thin film optical sensing, but we have to acknowledge the potential of dielectric multi-layers in this field, especially when using o-BSW, where one can tune the sensitivity of the resulting sensor by tuning the imaginary part of the refractive index within the stack and tune the zone of the interaction by tuning the penetration depth by acting on the incident angle.

A.L.L., M.Z., and C.A. would like to acknowledge the CNRS, the Aix-Marseille Université, and the région PACA for financial supports.

A.P. acknowledges support from the laboratory directed research and development funds at the Oak Ridge National Laboratory. This manuscript has been authored by UT-Battelle, LLC under Contract No. DE-AC05-00OR22725 with the U.S. Department of Energy. The publisher, by accepting the article for publication, acknowledges that the U.S. Government retains a non-exclusive, paid-up, irrevocable, world-wide license to publish or reproduce the published form of this manuscript or allow others to do so, for U.S. Government purposes. The Department of Energy will provide public access to these results of federally sponsored research in accordance with the DOE Public Access Plan (<http://energy.gov/downloads/doe-public-access-plan>).

- ¹P. Vukusic and J. R. Sambles, *Nature* **424**, 852 (2003).
- ²E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and K. M. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).
- ³A. Blanco, E. Chomski, S. Gratchak, M. Ibsate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia et al., *Nature* **405**, 437 (2000).
- ⁴J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton University Press, 2011).
- ⁵C. Amra, *Appl. Opt.* **32**, 5481 (1993).
- ⁶R. Dubey, E. Barakat, M. Hayrinen, M. Roussey, S. K. Honkanen, M. Kuittinen, and H. P. Herzig, *JEOS-Rapid Publ.* **13**, 5 (2017).
- ⁷H. Butt, A. K. Yetisen, D. Mistry, S. Akram Khan, M. Umair Hassan, and S. Hyun Yun, *Adv. Opt. Mater.* **4**, 489 (2016).
- ⁸J. Proust, F. Bedu, B. Gallas, I. Ozerov, and N. Bonod, *ACS Nano* **10**, 7761 (2016).
- ⁹A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, L. Abel-Tiberini, L. Tetard, and T. Thundat, *Nanotechnology* **23**, 045701 (2012).
- ¹⁰J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966 (2000).
- ¹¹M. Kadic, S. Guenneau, S. Enoch, and S. A. Ramakrishna, *ACS Nano* **5**, 6819 (2011).
- ¹²Z. Yu and S. Fan, *Opt. Express* **19**, 10029 (2011).
- ¹³A. Sinibaldi, N. Danz, E. Descrovi, P. Munzert, U. Schulz, F. Sonntag, L. Dominici, and F. Michelotti, *Sens. Actuators, B* **174**, 292 (2012).
- ¹⁴A. Sinibaldi, R. Rizzo, G. Figliozzi, E. Descrovi, N. Danz, P. Munzert, A. Anopchenko, and F. Michelotti, *Opt. Express* **21**, 23331 (2013).
- ¹⁵C. Ndiaye, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Ausserré, and C. Amra, *Appl. Opt.* **50**, C382 (2011).
- ¹⁶A. L. Lereu, M. Zerrad, C. Ndiaye, F. Lemarchand, and C. Amra, *Appl. Opt.* **53**, A412 (2014).
- ¹⁷A. L. Lereu, M. Zerrad, M. Petit, F. D. Fornel, and C. Amra, *Proc SPIE* **9162**, 916219 (2014).
- ¹⁸R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- ¹⁹A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, P. G. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Ultramicroscopy* **100**, 429 (2004).
- ²⁰A. Passian, A. L. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev B* **71**, 165418 (2005).
- ²¹E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).
- ²²A. Archambault, T. V. Teperik, F. Marquier, and J. J. Greffet, *Phys. Rev. B* **79**, 195414 (2009).
- ²³E. Kretschmann, *Z. Phys.* **241**, 313 (1971).
- ²⁴A. B. Biacore, <http://www.biacore.com> for Technology note BR-9001; accessed 15 September 2001.
- ²⁵J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sens. Actuators, B* **54**, 3 (1999).
- ²⁶B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, *Sens. Actuators* **4**, 299 (1983).
- ²⁷E. Wijaya, C. Lenaerts, S. Maricot, J. Hastanin, S. Habraken, J.-P. Vilcot, R. Boukherroub, and S. Szunerits, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **15**, 208 (2011).
- ²⁸M. A. Cooper, *Nature Rev. Drug Discovery* **1**, 515 (2002).
- ²⁹A. Nooke, U. Beck, A. Hertwig, A. Krause, H. Kruger, V. Lohse, D. Negendank, and J. Steinbach, *Sens. Actuators, B* **149**, 194 (2010).
- ³⁰M. J. Jory, P. S. Vukusic, and J. R. Sambles, *Sens. Actuators, B* **17**, 203 (1994).
- ³¹P. Yeh, A. Yariv, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 104 (1978).
- ³²W. Ng, P. Yeh, P. C. Chen, and A. Yariv, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 370 (1978).
- ³³P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 423 (1977).
- ³⁴A. Yariv and P. Yeh, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 438 (1977).
- ³⁵N. Ashby and S. C. Miller, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 448 (1977).
- ³⁶P. H. Lissberger, *Rep. Prog. Phys.* **33**, 197 (1970).
- ³⁷A. Shalabney and I. Abdulhalim, *Sens. Actuators, A* **159**, 24 (2010).
- ³⁸W. YuHang, Z. Zheng, S. XiaoGang, B. YuSheng, and L. JianSheng, *Sci. China Technol. Sci.* **56**, 567 (2013).
- ³⁹R. Badugu, E. Descrovi, and J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **445**, 1 (2014).
- ⁴⁰E. R. Mendieta and P. Halevi, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 370 (1997).
- ⁴¹W. M. Robertson and M. S. May, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1800 (1999).
- ⁴²K. Mehrany, S. Khorasani, and B. Rashidian, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 582 (2003).
- ⁴³J. Martorell, D. W. L. Sprung, and G. V. Morozov, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, 630 (2006).
- ⁴⁴F. Michelotti, A. Sinibaldi, P. Munzert, N. Danz, and E. Descrovi, *Opt. Lett.* **38**, 616 (2013).
- ⁴⁵L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, *Opt. Express* **20**, 15734 (2012).
- ⁴⁶R. C. Nesnidal and T. G. Walker, *Appl. Opt.* **35**, 2226 (1996).
- ⁴⁷R. Sainidou, J. Renger, T. V. Teperik, M. U. Gonzalez, R. Quidant, and F. J. Garcia de Abajo, *Nano Lett.* **10**, 4450 (2010).
- ⁴⁸R. Kaiser, Y. Lévy, N. Vansteenkiste, A. Aspect, W. Seifert, D. Leopold, and J. Mlynek, *Opt. Commun.* **104**, 234 (1994).
- ⁴⁹G. Labeyrie, A. Landragin, J. Von Zanthier, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, C. Westbrook, and A. Aspect, *Quantum Semiclassical Opt.* **8**, 603 (1996).
- ⁵⁰P. C. Ke, X. S. Gan, J. Szajman, S. Schilders, and M. Gu, *Bioimaging* **5**, 1 (1997).
- ⁵¹M. D. Perry, R. D. Boyd, J. A. Britten, D. Decker, B. W. Shore, C. Shannon, and E. Shults, *Opt. Lett.* **20**, 940 (1995).
- ⁵²J. K. Chua and V. M. Murukeshan, *Opt. Commun.* **283**, 169 (2010).
- ⁵³E. Descrovi, T. Sfez, L. Dominici, W. Nakagawa, F. Michelotti, F. Giorgis, and H.-P. Herzig, *Opt. Express* **16**, 5453 (2008).
- ⁵⁴C. Ndiaye, M. Zerrad, A. L. Lereu, R. Roche, P. Dumas, F. Lemarchand, and C. Amra, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 131102 (2013).
- ⁵⁵H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 3rd ed. (Institute of Physics, 2001).
- ⁵⁶M. Zerrad, A. L. Lereu, C. Ndiaye, F. Lemarchand, and C. Amra, *Opt. Express* **25**, 14883 (2017).
- ⁵⁷A. V. Kabashin and P. I. Nikitin, *Opt. Commun.* **150**, 5 (1998).
- ⁵⁸A. Sinibaldi, R. Rizzo, A. Anopchenko, N. Danz, E. Descrovi, P. Munzert, and F. Michelotti, *Proc. SPIE* **9141**, 91410 (2014).
- ⁵⁹E. D. Palik, *Handbook, Of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Inc., 1985).



Giant optical field enhancement in multi-dielectric stacks by photon scanning tunneling microscopy

C. Ndiaye,¹ M. Zerrad,^{1,a)} A. L. Lereu,^{1,b)} R. Roche,² Ph. Dumas,² F. Lemarchand,¹ and C. Amra^{1,c)}

¹Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, UMR 7249, 13013 Marseille, France

²Aix-Marseille Université, CNRS, CINaM, UMR 7325, 13288 Marseille, France

(Received 14 June 2013; accepted 8 September 2013; published online 25 September 2013)

Dielectric optical thin films, as opposed to metallic, have been very sparsely explored as good candidates for absorption-based optical field enhancement. In such materials, the low imaginary part of the refractive index implies that absorption processes are usually not predominant. This leads to dielectric-based optical resonances mainly via waveguiding modes. We show here that when properly designed, a multi-layered dielectric thin films stack can give rise to optical resonances linked to total absorption. We report here, on such dielectric stack designed to possess a theoretical optical field enhancement above 1000. Using photon scanning tunneling microscopy, we experimentally evaluate the resulting field enhancement of the stack as well as the associated penetration depth. We thus demonstrate the capability of multi-dielectric stacks in generating giant optical field with tunable penetration depth (down to few dozens of nm). © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4822093>]

In nanophotonics, the quest to enhance and to confine light is an everyday challenge where enhanced evanescent waves play a key role. Different ways have been used to support strong evanescent waves at interfaces. In metals, surface plasmons (SPs) introduced by Ritchie¹ have been widely explored for light confinement and enhancement.^{2–5} Plasmonic resonances are based on absorption losses in the materials^{1,6} strengthening the use of metals to sustain such field enhancements but compelling intrinsic limits in terms of sensitivity and resolution of the resulting systems. Dielectric materials are usually employed for optical guiding (using optical guiding structures^{7,8} or optical thin films^{9,10}) to transport confined light or to design optical components. Indeed, the low imaginary part of the refractive index implies low absorption process and therefore resonances in dielectrics originate from couplings in waveguide modes. These couplings, mainly based on total internal reflection (TIR), cause large evanescent waves at the waveguide interfaces.^{11–13} Kaiser *et al.* demonstrated an enhancement factor up to 1000 with respect to the intensity without waveguides. Furthermore, using grating couplings, Perry *et al.*¹⁴ have shown the capability of multi-dielectric stacks to enhance the 1st order of diffraction of the grating, while Challener *et al.*¹⁵ observed light confinement with a penetration depth better than SPs. Finally, more recently, Sainidou *et al.*¹⁶ reported on a dielectric stack forming a resonant cavity with a quality factor defining the high field enhancement.

In overall, in these studies, dielectrics are used because of their intrinsic properties leading to minimum absorption losses. Therefore, dielectric materials have been sparsely studied for absorption-based light enhancement. In the late seventies, Tikhonravov *et al.*^{17–19} have explored multi-layered structures with small extinction coefficient, in the aim of

producing optical absorber. In their approach, they tackled the potential of absorption in multi-dielectric stacks. In 1996, Nesnidal and Walker²⁰ reported on multi-dielectric stacks designed to cause large optical field enhancements by maximizing the complex transmission of the stack. They predicted field factor enhancement up to 1000 and evaluated limitations due to fabrication errors. Recently, we theoretically demonstrated^{21,22} that absorption effects in multi-dielectric stacks may be sustained. More importantly, we showed that when properly designed, these stacks can engender giant optical field enhancement associated with a 100% of absorption. Our work overtakes the work of Nesnidal and Walker with the admittance formalism but introducing absorption effects in the stack. We predicted optical field enhancements up to several decades linked to the number of thin layers and the thicknesses together with the incident light conditions (divergence, angle, polarization, wavelengths.). This gave highly restrictive experimental conditions to observe such giant resonances. Examples of first applications are high sensitive bio and chemical sensors, low-threshold lasers, and optical components for all-optical modulation or switching.

Based on our theoretical study,^{21,22} we report here on a carefully fabricated multi-dielectric stack designed for a field enhancement above 1000. Reflectance measurements are carried out to first emphasize the absorption losses in the stack under resonance conditions. Near field (NF) measurements are then conducted to experimentally evaluate the field enhancement (intensity ratio in and out the stack under resonance conditions). From the near field measurements, we also extracted the measured penetration depth, comparable to the expected one via the design optimization method.

The designed sample used here is a multi-dielectric stack of alternated high ($n_1 = 2.25$ at 633 nm) and low ($n_2 = 1.49$) refractive indices, terminated by a thinner layer of Ta₂O₅, deposited by dual ion beam sputtering (DIBS)²³ directly on a glass prism (n_0). The technique DIBS was chosen as it is well-adapted for the two used materials, and is

a)myriam.zerrad@fresnel.fr

b)aude.lereu@fresnel.fr

c)claudie.amra@fresnel.fr

well-known to obtain compact thin films. The thickness was controlled by quartz monitoring. The design optimization, described in Refs. 21 and 22, is based on the calculation of the complex admittances and uses a recurrence law throughout the thin films stack to achieve 100% absorption A within the stack despite the arbitrary low value of imaginary index. With this design procedure, the lowest the imaginary index, the higher the field enhancement, while absorption is maintained to 100%. The result is an optimized field enhancement proportional to the inverse imaginary index of the absorbing layer. In other words, total absorption leads to zero reflection and maximum optical enhancement. Moreover, the design technique works for any incidence angles (above total reflection), light polarization, and materials.

Now if we consider the stack under study, we aimed here a field enhancement ($|E|^2/|E_0|^2$) above 1000 at the interface with air for specific incident conditions ($\lambda = 633$ nm, TE-polarized, $\theta_0 = 45^\circ$), as seen in Fig. 1. Under these conditions, the optimum stack would be a 15-layers stack alternating Ta_2O_5 (n_1, d_1) and SiO_2 (n_2, d_2) (inset Fig. 1). The 13 first layers have an optical thickness of $\lambda/4$ at 633 nm, the last SiO_2 layer is an adaptive thicker layer, and the last Ta_2O_5 layer is thinner serving as the absorbing layer. Photometry measurements indicate that absorption can be explained by an imaginary index $n'' = 3.4 \times 10^{-4}$ at 633 nm in the Ta_2O_5 layers. Note that the higher the field enhancement, the higher the resonance sensitivity and therefore the incident conditions need to be finely tuned. Calculations (not shown here) have highlighted a need to spectrally and angularly control the incident illumination down to 1 pm ($\Delta\lambda$) and around 0.1 mrad ($\Delta\theta$), respectively. Figure 1 gives the calculated field distribution, for an ideal plane and monochromatic wave, inside the stack layer-by-layer reaching $|E|^2/|E_0|^2 \geq 1000$ at the interface with Air.

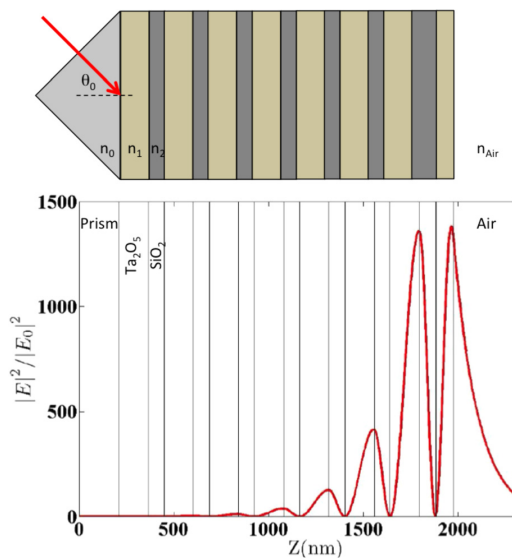


FIG. 1. Sample design optimized for a laser line of $\lambda = 633$ nm, TE polarized and incident with an angle θ_0 of 45° . The resulting sample is a 15 layers stack of alternated low (SiO_2) and high (Ta_2O_5) indices materials. The field distribution is given throughout the stack with field enhancement above 1000 at the interface with air.

Working in TIR, we have carried out two kinds of measurements to characterize the resulting optical response of such structure. First, reflectance measurements allowed observing the losses in the reflected beam due to the absorption in the stack and linked to the field enhancement. The dedicated bench, depicted in Fig. 2(a), was developed to control λ and θ_0 down to $\Delta\lambda = 1$ pm and/or $\Delta\theta = 0.3$ mrad, respectively. These parameters have to be finely controlled if we do not want to inhibit resonance conditions and if we want to properly discretize the sharp resonance peak. As a comparison, spectroscopic measurements are usually done with variations over λ and θ_0 , of $\Delta\lambda = 1$ to few nm and $\Delta\theta = 1$ to few mrad. The used bench is therefore a great improvement essential for evaluating resonances inducing giant optical field enhancements. A collimated and linearly polarized laser is brought onto the sample at $\theta_0 = 45^\circ$. The reflected beam is then recorded using a CCD camera. While scanning incident wavelengths, we obtained profiles as presented in Figs. 2(b) and 2(c), from where we could extract the reflectance curve as a function of wavelengths (see Fig. 2(d)).

Next, a photon scanning tunneling microscope (PSTM)²⁴⁻²⁸ was used to access to the field enhancement by measuring the resulting evanescent field located at the (final) interface with air. The illumination was done by a typical He-Ne laser with $\Delta\lambda = 0.1$ nm and/or $\Delta\theta = 0.5$ mrad. With the PSTM, we brought a dielectric pulled-fiber probe in the near field of the

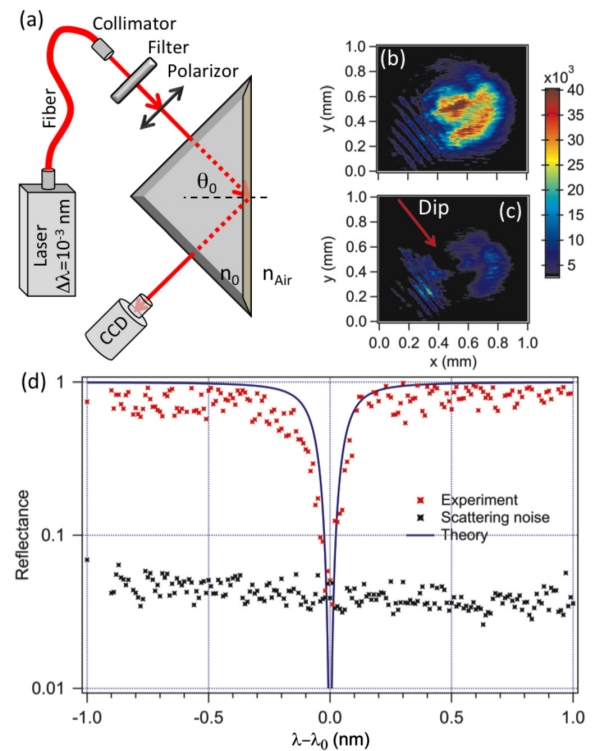


FIG. 2. Spectroscopic measurements of the reflected beam. (a) Scheme of the experimental setup. (b) and (c) Examples of recorded reflected profiles for one wavelength out of resonance and at resonance, respectively. (d) Reflectance measurements (red dotted curve) in good agreement with the expected reflectance (blue continuous line). Note that the measured reflectance is limited in detection by the scattering noise (black dotted curve).

sample to collect the frustrated evanescent field as illustrated in Fig. 3. Note that the fiber was mechanically pulled using a Sutter P2000 puller. The PSTM probe was first put in contact (z_{contact} serving as reference for starts) with the sample using a shear force feedback, and then, retracted from the sample interface using piezoelectric controls. The experiment was carried out for different $z_{\text{retracted}}$ varying between $\lambda/4$ and 2λ with a sampling rate of 1000 points. As the resonance was designed for TE polarization, the NF measurements were carried out under TE over the multi-dielectric stack and on the bare prism to access to the field enhancement factor. We also observed the stack near field response out of resonance, just by rotating from TE to TM the incident polarization, serving to show the resonant criterium of the stack under proper illumination conditions.

From the spectroscopic measurements on the reflected signal, we evidenced a dip in reflectance, in Fig. 2(d), underlining the absorption losses in the stack. One can clearly see the very sharp spectral width of the dip (below 0.1 nm at the FWHM). This shows the significance of using a spectrally well-controlled illumination source with $\Delta\lambda \leq 1$ pm, in order to sense and discretize the narrow dark line induced in the reflected beam (Fig. 2(c)). This measurement agreed very well with the calculated reflectance curve. The latter was obtained from the optimization of the synthesis of the stack, by evaluating the complex admittances of the stack and including a $\Delta\lambda = 1$ pm and $\Delta\theta = 0.3$ mrad (Ref. 21). In addition, we observed scattering noises limiting the detection level of the reflectance measurements. This prevents measuring the reflected signal for values below this limit. This issue was not taken into account in the calculation, explaining that the predicted reflected peak reaches 0 (i.e., total absorption) under resonance conditions. This highlights the importance of scattering process in such multi-dielectric stacks. Indeed, the higher the field enhancement at the interface, the higher the scattering at the same interface. This issue is not the aim of this article but would need specific attention in order to fully understand and master the optical response of multi-dielectric stacks.

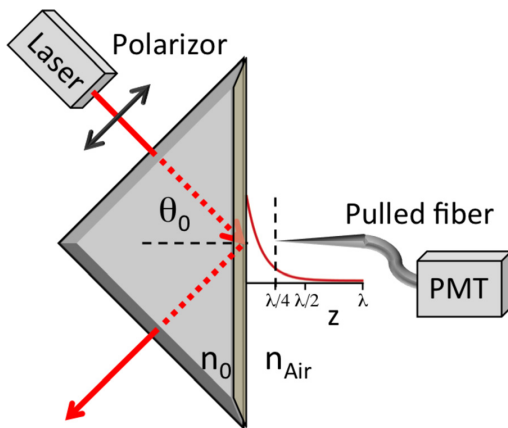


FIG. 3. Scheme of the photon scanning tunneling microscope. The pulled fiber, serving as PSTM probe, is controlled using shear force feedback. The light coupled into the PSTM probe is then directed to a photomultiplier tube (PMT) to record the intensity variations as a function of z .

After evidencing the resonant criterium of the sample using spectroscopy, we explored the field enhancement using near field microscopy. In this set of experiments, a PSTM tip was scanned in z direction (i.e., direction perpendicular to the sample interface) to observe the behavior of the field enhancement with z . In Figs. 4(a) and 4(b), we highlight the expected evanescent behavior for both TE and TM polarizations, respectively, as we work in TIR conditions. We compared both cases with the bare prism response. At $z = 0$, one clearly evidences a large field enhancement for the resonant case (in Fig. 4(a)) with respect to the prism, while the comparison with the nonresonant case shows similar intensity values. Descrovi *et al.*²⁹ reported on similar measurement but for a field enhancement factor of 100.

We carried out NF measurements over the bare prism (Fig. 4), under the resonance illumination conditions, in order to evaluate the enhancement factor \mathcal{F} . This latter is defined as the ratio $\mathcal{F} = |E|^2/|E_0|^2$, where $|E|^2 = I_{\text{res}}$ is the optical field intensity at resonance and $|E_0|^2 = I_0$ is the intensity at the Air-prism interface under the same illumination conditions. The sampling rate, to describe each curve, was fixed to 1000 points, we therefore carried out several NF measurements for $\lambda/4 \leq z_{\text{retracted}} \leq 2\lambda$ as illustrated in Fig. 4. This allows to define properly the first 150 nm from the interface for the three cases, used to then evaluate \mathcal{F} . We measured a $\mathcal{F} = I_{\text{res}}/I_0$ above 300. This is ≈ 3 times less than the factor compelled during the conception, and is mainly due to the illumination conditions not properly controlled during NF measurements. Indeed in our NF measurement, the beam divergence was in the order of 0.5 mrad in opposition with the reported reflectance system. Another explanation comes from the fabrication imprecisions on the deposited thicknesses and roughness of each layer constituting the stack. This induces a mismatch with the calculation with different (not optimal) optical thicknesses involved, as well as losses through scattering processes as observed in Fig. 2(d). Finally to a less extent, the PSTM tip contact point can slightly vary from one measurement to another introducing variations of the starting point. Nevertheless, this NF experiment is a step toward demonstrating that high field enhancements can be sustained in multi-dielectric stacks. In addition, another parameter particularly interesting for sensing applications is the penetration depth of the evanescent field. In Fig. 4(c), we fitted the experimental curves using Beer-Lambert law, i.e., $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$, with an attenuation coefficient $\alpha = 0.011$. This induced a penetration depth $\delta_p = 1/\alpha = 90$ nm corroborated with the work of Challenger *et al.*¹⁵ observing an exponential decay with a decay length of ≈ 100 nm using a multi-dielectric grating. Also noteworthy, δ_p can be adjusted with the illumination conditions, but most importantly, can be chosen during the design optimization of the stack. This δ_p tunability together with the established giant optical field enhancement bring flexibility and high sensitivity and resolution for sensing applications, for developing light source such as low-threshold laser, or for optical components development.

In conclusion, the capability for high field enhancement generation has been demonstrated using absorption processes in multi-dielectric stacks despite their low imaginary indices. This is an experimental proof that absorption processes in

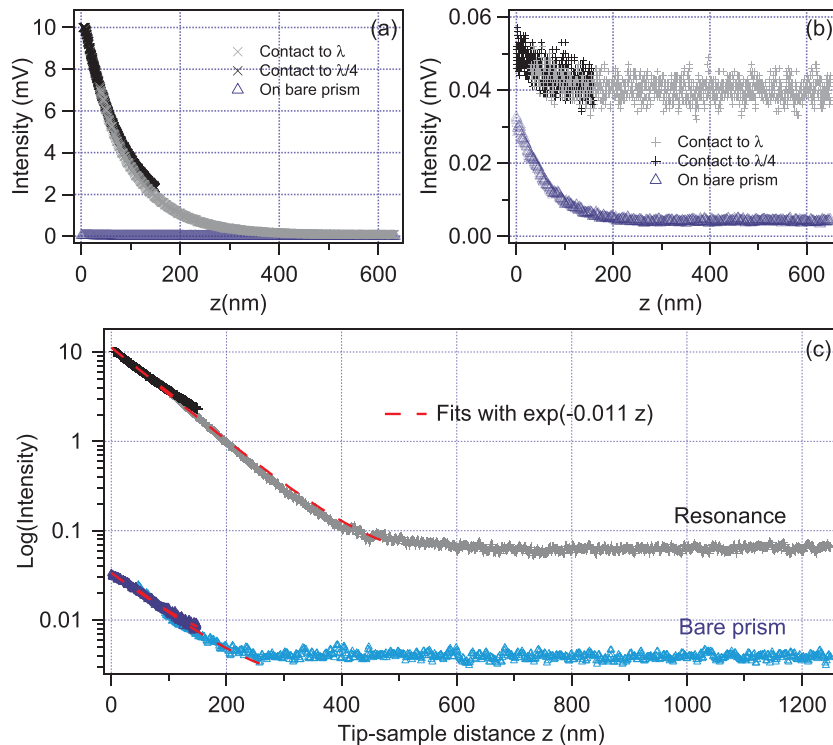


FIG. 4. PSTM measurements as a function of the tip-sample distance (z). (a) Evanescent behavior of the field intensity as a function of z at the resonance (TE polarization) and on the bare prism. (b) Field decay out of resonance (i.e., TM polarization) and on the bare prism. (c) Evanescent behavior at resonance and on the prism showing an $\exp(-0.011 z)$ dependence with z (Fitted curves in red). The first 150 nm are displayed by the darker curves in the three graphs.

multi-dielectrics can play a key role in attaining giant optical field enhancements. An enhancement factor of 300 was observed by near field microscopy, that is, 3 times less intense than predicted mainly due to the incident beam divergence. Nevertheless, according to the presented results and in agreement with the predictions from Refs. 20–22, we believe that multi-dielectric stacks are good candidates for giant optical field enhancement leading toward ultra-sensible systems. Finally, the tunability of the penetration depth is another strong argument for shining light on multi-dielectric stacks as it illustrates the capability to confine optical field down to few dozens of nm. Numerous applications, as cited throughout this paper, will certainly benefit from multi-dielectric sharp resonances. The next main issues will be first to evaluate the scattering losses degrading the resonance conditions to fully understand and control giant optical fields.

The authors would like to acknowledge the CNRS, the Aix-Marseille Université, the Ecole Centrale Marseille, and the région PACA for financial supports. This work was sponsored by the Agence Nationale de la Recherche, under the call PNano, for the project “SEEC-Surface Enhanced Ellipsometric Contrast”.

¹R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).

²J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sens. Actuators B* **54**, 3 (1999).

³A. Polman, E. Ozbay, W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).

⁴A. Polman and H. Atwater, *Mater. Today* **8**, 56 (2005).

⁵E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).

⁶T. L. Ferrell, T. A. Callcott, and R. J. Warmack, *American Scientist* **73**(4), 344 (1985), available at <http://www.jstor.org/stable/27853321>.

⁷A. Yariv, *Electron. Lett.* **36**, 321 (2000).

⁸M. Tsang and D. Psaltis, *Opt. Lett.* **31**, 2741 (2006).

⁹C. Amra and S. Maure, *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 3114 (1997).

¹⁰L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, *Opt. Express* **20**, 15734 (2012).

¹¹R. Kaiser, Y. Lévy, N. Vansteenkiste, A. Aspect, W. Seifert, D. Leipold, and J. Mlynek, *Opt. Commun.* **104**, 234 (1994).

¹²G. Labeyrie, A. Landragin, J. Von Zanthier, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, C. Westbrook, and A. Aspect, *Quantum Semiclass. Opt.* **8**, 603 (1996).

¹³P. C. Ke, X. S. Gan, J. Szajman, S. Schilders, and M. Gu, *Bioimaging* **5**, 1 (1997).

¹⁴M. D. Perry, R. D. Boyd, J. A. Britten, D. Decker, B. W. Shore, C. Shannon, and E. Shults, *Opt. Lett.* **20**, 940 (1995).

¹⁵W. A. Challener, J. D. Edwards, R. W. McGowan, J. Skorjanec, and Z. Yang, *Sens. Actuators B* **71**, 42 (2000).

¹⁶R. Sainidou, J. Renger, T. V. Teperik, M. U. Gonzalez, R. Quidant, and F. J. G. de Abajo, *Nano Lett.* **10**, 4450 (2010).

¹⁷A. N. Baskakov, A. V. Kozar, V. S. Kolesnikov, Y. A. Pirogov, and A. V. Tikhonravov, *J. Tekh. Fiz. Lett.* **2**, 91 (1976) (in Russian).

¹⁸F. A. Korolev, A. Y. Klementieva, and A. V. Tikhonravov, *Vestn. MGU Fizika* **32**, 15 (1977), and references therein.

¹⁹Y. A. Pirogov and A. V. Tikhonravov, *Vestn. MGU Fizika* **33**, 42 (1978), and references therein.

²⁰R. C. Nesnidal and T. G. Walker, *Appl. Opt.* **35**, 2226 (1996).

²¹C. Ndiaye, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Ausserré, and C. Amra, *Appl. Opt.* **50**, C382 (2011).

²²C. Ndiaye, M. Zerrad, F. Lemarchand, M. Lequime, and C. Amra, *Proc. SPIE* **8429**, 842912 (2012); and “Nanostructures and Films (OTu4D),” paper presented at the Optical Fabrication and Testing, Monterey, California, USA, June 2012.

²³J.-C. Hsu and C.-C. Lee, *Appl. Opt.* **37**, 1171 (1998).

²⁴A. Passian, A. L. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **71**, 165418 (2005).

²⁵A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, P. G. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Ultramicroscopy* **100**, 429 (2004).

²⁶A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3420 (2004).

²⁷D. Brissinger, A. L. Lereu, L. Salomon, B. Cluzel, T. Charvolin, C. Dumas, A. Passian, and F. de Fornel, *Opt. Express* **19**, 17750 (2011).

²⁸L. Salomon, G. Bassou, H. Aourag, J. P. Dufour, F. de Fornel, F. Carcenac, and A. V. Zayats, *Phys. Rev. B* **65**, 125409 (2002).

²⁹E. Descrovi, T. Sfez, L. Dominici, W. Nakagawa, F. Michelotti, F. Giorgis, and H.-P. Herzig, *Opt. Express* **16**, 5453 (2008).

Chapitre 4

Microscopie optique en champ proche

J'ai longuement hésité à démarrer ce manuscrit par ce chapitre Microscopie optique en champ proche pour deux raisons : 1) la technique est relativement ancienne et connue et 2) chronologiquement j'ai démarré mon parcours scientifique avec cette microscopie et elle m'a suivie tout au long de ma carrière. Finalement, elle donne le point final à tous mes travaux avec les exemples ci-dessous en résonance avec les différents chapitres de ce manuscrit et résume assez bien mon parcours scientifique dans sa globalité avec l'omniprésence du SNOM dans mes recherches.

4.1 Préambule

STOM-Scanning Tunneling Optical Microscope, PSTM-Photon Scanning Tunneling Microscope, SNOM-Scanning Near-field Optical Microscope, NSOM-Near-field Scanning Optical Microscope, MOCP-Microscope Optique en Champ Proche, s-SNOM-scattering-Scanning Near-field Optical Microscope... toutes ces terminologies pour définir une même technique souvent décrite par sa complexité de mise en oeuvre, sa lenteur d'opération, son coût... Cette technique reste pourtant la technique principale pour battre la limite de diffraction et ainsi aller sonder optiquement le champ électromagnétique associé à des détails nanométriques. La microscopie optique en champ proche fait partie des microscopies à sonde locale, elle utilise les ondes évanescentes attachées à des détails plus petits que la longueur d'onde et confinés localement aux surfaces. En effet, les ondes lumineuses contenant les informations aux hautes fréquences spatiales ne se propagent pas et leur intensité décroît exponentiellement avec la distance de la surface de l'échantillon. Ces ondes, qui restent dans le champ proche de la surface, sont appelées ondes non propagées ou évanescentes. Pour jouer avec les ondes évanescentes et non plus les ondes dispersées comme en optique classique, il suffit de positionner un nanodétecteur ou une nanosource de lumière au voisinage de la surface. Il faut enfin souligner que le SNOM a inspiré différentes microscopies optiques ultra-résolues et son développement a marqué celui de la nanophotonique dans son ensemble.

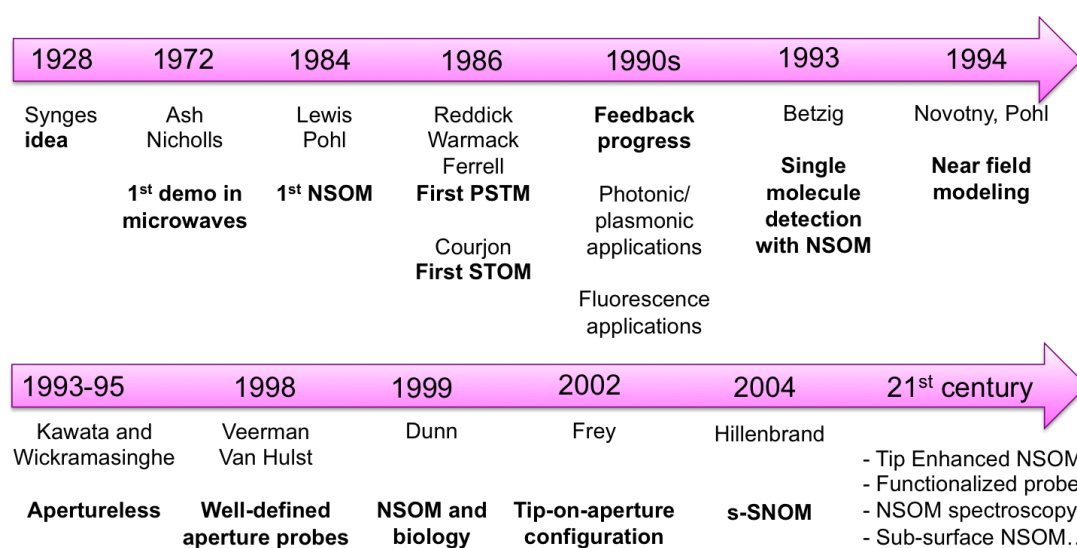


FIGURE 4.1 – Moments clé dans le développement du SNOM

Petite anecdote avant de poursuivre : Je me souviens encore du premier prototype PSTM qu'on m'a présentée à l'ORNL qui fonctionnait dans le domaine des microondes donc avec des pointes et des prismes en cire de quelques centimètres... Dans le domaine optique les dimensions ne sont pas aussi pratiques et beaucoup d'ingéniosités se sont développées au fil des années. Je ne vais pas refaire l'historique du SNOM, déjà fait dans de nombreux articles (voir les deux annexes ci-après et les références citées), mais je tenais tout de même à citer quelques avancées clés qui montrent son évolution dans le temps par la figure 4.1.

Comment fonctionne le SNOM? J'imagine souvent le SNOM comme un aveugle lisant le Braille; le support en Braille représentant l'échantillon à l'étude, le doigt de l'aveugle comme la sonde champ proche et l'aveugle comme la boucle de rétroaction et l'enregistrement du signal. Le SNOM peut aussi être vu comme une combinaison du meilleur de la microscopie optique avec celui des microscopies à balayage. Le concept est donc simple : il suffit d'approcher dans la zone de champ proche une sonde de taille sub-longueur d'onde qui pourra servir soit de nano-source lumineuse soit de nano-détecteur de lumière (voir la figure 2a Annexe Ch4.1 ou la figure 1 Annexe Ch4.2). La mise en oeuvre n'est pas aussi simple tant au niveau de la fabrication de ces sondes nanométriques que du contrôle de la distance sonde-échantillon elle aussi nanométrique (voir la figure 2b Annexe Ch4.1). Enfin, en microscopie optique en champ proche, il faut garder en tête que le choix de la configuration SNOM à utiliser vient de la nature de l'échantillon à l'étude et de celle du signal optique voulu. Le mode de fonctionnement, le type de sonde, le choix de la boucle de rétroaction et du système

d'enregistrement du signal sont alors à adapter. Les différents modes de fonctionnement sont détaillés dans les deux annexes ci-dessous (figures 3 et 7 Annexe Ch4. 1 et figure 2 Annexe Ch4. 2). Par la suite je vais reprendre les configurations principales du SNOM que j'ai utilisées pour des applications en plasmonique ou en résonances optiques et en imagerie de fluorescence ou en spectroscopie. Les conclusions de ce chapitre rejoignent certaines finalités du chapitre Perspectives.

4.2 Applications aux résonances optiques

Dans mon parcours, j'ai beaucoup étudié les films minces uniformes ou structurés supportant des exaltations de champ comme illustrées dans les chapitres 2 et 3. Le SNOM est alors un outil de caractérisation incontournable pour évaluer ce champ résultant. Je vais donner des exemples sur les films minces uniformes uniquement car cela suit mes lignes de recherche actuelles mais mes travaux sur des réseaux de nanoantennes se retrouvent dans les annexes CH4. 2 et CH2. 3.

Dans le cadre des résonances optiques sur films minces uniformes, la technique que j'ai le plus utilisé est le PSTM [131, 132, 133]. Ce microscope optique à effet tunnel est inspiré du microscope électronique à balayage à effet tunnel. Il exploite les champs évanescents générés par réflexion totale interne (TIR) de la lumière à une interface entre des matériaux de propriétés optiques différentes. Le PSTM utilise une sonde optiquement conductrice pour cartographier les variations spatiales en intensité des champs évanescents et diffus adjacents à cette surface. C'est le seul mode de microscopie optique en champ proche utilisant une illumination en champ proche par la réflexion totale interne et une détection en champ proche par la sonde. Cette technique est idéale pour les études de résonances optiques en configuration TIR.

Dans ce cas, la sonde est une fibre optique étirée attachée à un transducteur piézoélectrique pour contrôler finement le mouvement de la pointe pendant le balayage. L'autre extrémité de la fibre optique est clivée et couplée à un tube photomultiplicateur, qui fait office de détecteur [131, 53]. Les photons associés au champ évanescent tunnellent vers la pointe et sont conduits le long de la fibre optique jusqu'au détecteur, où ils sont convertis en un signal électrique avec l'amplitude de sortie directement proportionnelle au nombre de photons recueillis par la sonde. Comme le champ collecté décroît exponentiellement avec la distance pointe-surface, l'intensité du champ mesurée est donc liée à la hauteur de la sonde par rapport à la surface de l'échantillon. La sortie électrique du détecteur est alors utilisée comme boucle d'asservissement vers le transducteur piézoélectrique pour ajuster la distance pointe-échantillon. Au cours du balayage, une consigne de rétroaction est définie et envoyée au transducteur pour

maintenir une intensité de signal constante pendant le balayage latéral [133]. La résolution obtenue en PSTM dépend fortement de la géométrie et du diamètre de l'extrémité de la sonde. Ces sondes peuvent être fabriquées par gravure chimique d'une fibre optique dans une solution d'acide fluorhydrique [134] ou par étirage mécanique [135]. Le rayon de courbure résultant peut descendre jusqu'à 15-20 nm. Ces fibres sont généralement recouvertes de quelques nanomètres avec un métal pour améliorer le couplage des photons tunnels dans la pointe. Ces sondes sont plutôt rigides et un contact même bref avec la surface peut endommager leur extrémité [136] rendant ces expériences délicates et complexes.

4.2.1 PSTM en mode imagerie

J'ai utilisé cette technique en configuration de Kretschmann pour imager les plasmons de surface SPs [9, 28] comme illustré sur la figure 4.2 et étudier le mécanisme de couplage plasmonique non radiatif dans un arrangement sonde diélectrique recouverte de métal positionnée au-dessus d'une surface diélectrique avec et sans revêtement métallique [11, 10]. Sur la figure 4.2a), j'ai mis en évidence la formation d'une onde stationnaire plasmonique en faisant interférer deux SPs de vecteurs d'ondes opposés. Ces interférences plasmoniques peuvent évidemment fournir des informations importantes sur les caractéristiques de la surface du film métallique mince hôte, mais le but ici était de montrer l'établissement d'une telle onde stationnaire et ainsi créer un réseau de diffraction. Les objectifs visés sont doubles avec ce concept : 1) approfondir les phénomènes de modulation décrits en chapitre 2 pour les étendre à de la modulation plasmonique à hautes fréquences (qui restent encore à démontrer et que j'aimerais reprendre) et 2) proposer un système de nanolithographie pour la gravure de nanostructures. Je rappelle qu'en 2004-2006, la nanofabrication n'en est pas à son stade actuel, et de nombreuses idées comme celles-ci ont servi de déclencheur en lithographie optique notamment [137, 138, 139].

La figure 4.2a) donne le système expérimental que j'ai développé pour mettre en évidence cette onde stationnaire plasmonique. Une première étude avait été réalisée à l'ORNL utilisant un système interférométrique pour générer deux faisceaux excitateurs identiques mais de direction de propagation opposée. Ce système était très compliqué à aligner et peu stable. J'ai donc proposé une configuration utilisant un prisme à angle droit couplé à un faisceau incident étendu permettant l'excitation simultanée de ces deux SPs identiques sans système interférométrique. J'ai ensuite utilisé le PSTM pour imager ces interférences plasmoniques et montrer qu'elles pouvaient s'établir sur une région de plus de $10 \times 10 \mu m^2$ avec une interfrange inférieure ou égale à $\lambda/2$ [9, 12]. J'ai ensuite tenté de faire interagir un faisceau sonde en faible incidence avec ce réseau

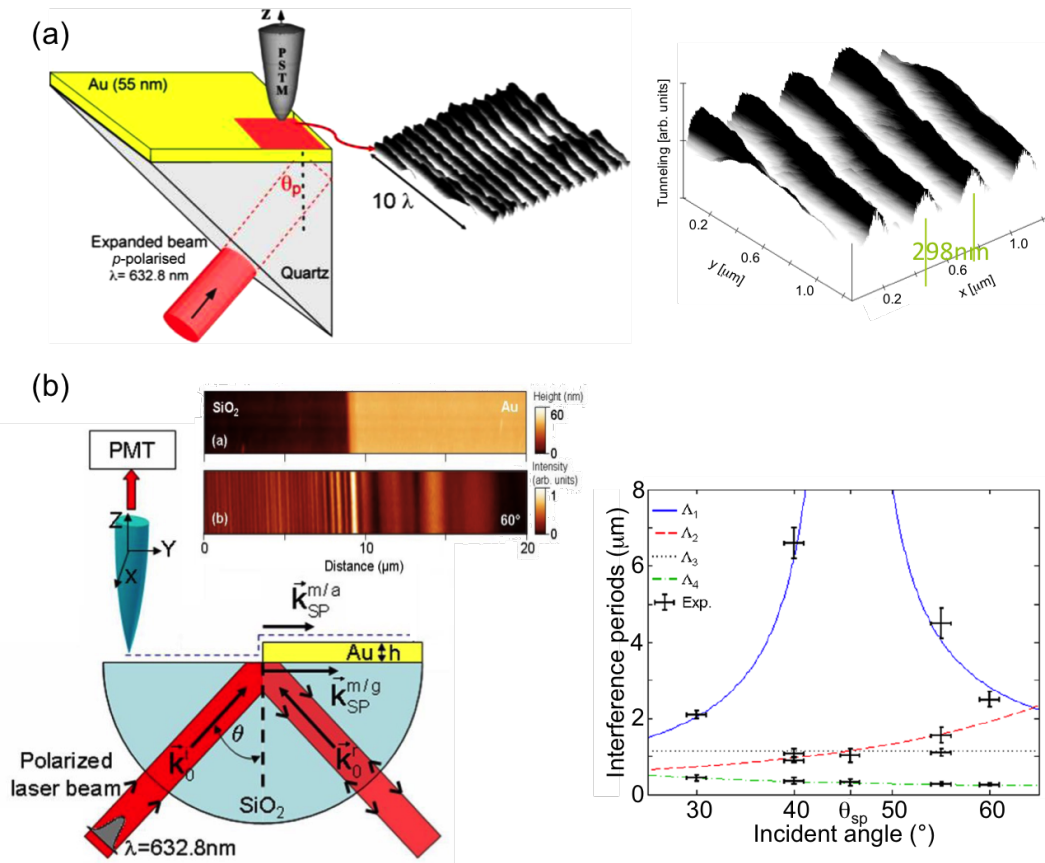


FIGURE 4.2 – (a) Arrangement expérimental et cartographies champ proche associées à une onde stationnaire plasmonique résultant de l'interférence entre deux SPs de vecteurs d'onde contre-propagatifs à l'interface d'un film mince d'or en configuration de Kretschmann. Les interfranges mesurées sont inférieures à 300 nm pour une illumination à $\lambda=632.8$ nm (soit inférieure à $\lambda/2$). Ces interférences ont été imagées sur des régions allant de $1 \times 1 \mu m^2$ à $10 \times 10 \mu m^2$. (b) Arrangement expérimental pour imagier simultanément le SP à l'interface libre et le SP enterré à l'interface verre-métal en configuration de Kretschmann. L'excitation des SPs se fait alors par une marche d'or dont la régularité topographique doit être contrôlée à quelques nm. Λ_1 et Λ_2 sont les périodes associées aux interférences entre l'onde incidente et les ondes plasmoniques, aux interfaces métal-air et métal-verre respectivement. Λ_3 est associée aux interférences entre les deux ondes plasmoniques et Λ_4 entre l'onde incidente et l'onde rétro-réfléchi à l'interface prisme-air. Dans ces exemples, la pointe sert à la collection du signal donc comme nano-détecteur et nous sommes en configuration dit de PSTM.

pour aller vers une modulation plasmonique hautes fréquences mais le principe n'a pas été expérimentalement validé.

Dans une deuxième étude, j'ai utilisé le PSTM pour imager les plasmons de surface générés aux deux interfaces en configuration de Kretschmann [28]. Avant ces travaux, l'existence théorique du SP à l'interface enterrée verre-métal était connue mais aucune démonstration expérimentale n'avait pu le confirmer. Suivant les travaux du groupe OCP de l'ICB [140] sur l'excitation locale des SPs dans les discontinuités de film métallique, nous avons étudié la distribution électromagnétique du champ proche associé à ces excitations en évaluant en PSTM les différents schémas interférentiels. Dans cette configuration l'excitation plasmonique se fait par une marche d'or de 55 nm d'épaisseur levant la condition angulaire stricte sur le faisceau incident pour établir les SPs. Nous avons d'ailleurs observé des interférences plasmoniques à différents angles d'incidence allant de 30 à 60° [28]. Dans cette étude le PSTM utilisé était couplé à un asservissement à force de cisaillement (shear-force) pour permettre de suivre la topographie de la marche d'or. L'asservissement shear-force, introduit en champ proche optique en 1998 [141], est en effet indispensable sur des échantillons de fortes rugosités ou comportant une telle nanostructuration. J'en reparlerai dans la section suivante.

4.2.2 PSTM en mode $I(z)$

Jusque-là, j'ai présenté des travaux en mode imagerie mais avec du PSTM, on peut travailler et enregistrer les courbes de rétraction $I(z) \propto I_0 \exp(-\alpha z)$ (Intensité en fonction de la distance pointe-échantillon). On peut alors remonter au facteur d'exaltation du champ et à sa profondeur de pénétration $\delta = 1/\alpha$. Dans ce mode, j'ai pu remonter aux décroissances plasmoniques sur un film mince métallique en configuration de Kretschmann pour différentes longueurs d'onde d'incidence et évaluer entre autre la profondeur de pénétration du champ [12] ($\delta_1(632.8 \text{ nm})=105 \text{ nm}$, $\delta_2(543.5 \text{ nm})=62 \text{ nm}$, $\delta_3(441.6 \text{ nm})=37 \text{ nm}$), voir la figure 4.4a). Dans une seconde étude [30, 31, 32], voir référence Ch3. 3, j'ai étudié le champ évanescent au voisinage d'un empilement multi-diélectrique résonant comme décrit en Chapitre 3. J'ai ainsi mesuré une exaltation du champ d'un facteur 300 pour un empilement dont l'exaltation était prévue à 460 en tenant compte des divergences angulaire et spectrale expérimentales de 0.5 mrad et 0.1 nm respectivement. L'erreur restante provient de la précision expérimentale sur l'ajustement de l'angle d'incidence ainsi que sur la précision sur les épaisseurs déposées [36]. J'ai ensuite estimé la profondeur de pénétration à 91 nm en très bon accord avec la théorie annonçant un $\delta=91.67 \text{ nm}$. Ce mode est donc d'une grande importance dans la caractérisation du champ proche associé aux résonances optiques supportées par des films minces. Dans ce contexte, je souhaite poursuivre mes études diverses sur les

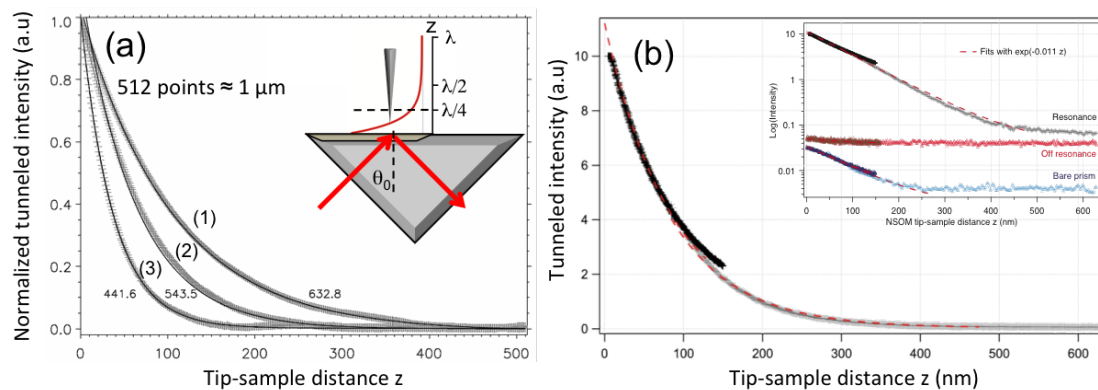


FIGURE 4.3 – Courbes de rétraction $I(z)$ - intensité I en fonction de la distance pointe-échantillon z sur un film mince d'or supportant des SPs (a) et sur un empilement multi-diélectrique résonant (b) en configuration de Kretschmann. Dans les deux cas, on observe la décroissance exponentielle dont on peut extraire le facteur d'exaltation du champ par rapport à un prisme de verre non-recouvert ainsi qu'à la profondeur de pénétration du champ. L'encart en (a) illustre l'arrangement expérimental.

ondes stationnaires plasmoniques ainsi que sur les exaltations géantes dans les MDR, cette technique reste un outil de choix pour la caractérisation de ces résonances locales. Je m'investis dans ce sens fortement dans l'achat d'un tel microscope depuis mon entrée au CNRS et plus récemment avec l'équipe RCMO de mon institut qui pourrait aussi bénéficier d'un tel microscope.

4.3 Applications en imagerie biologique

Tout au long de mon parcours, je me suis toujours intéressée à des projets interdisciplinaires mélangeant physique, chimie et/ou biologie. Dès ma thèse je m'implique, par exemple, dans un projet de développement d'implants dans le corps humain pour détecter l'alcool et les drogues. Alors, après m'être plongée dans la microscopie optique en champ proche pour les résonances plasmoniques, je me suis interrogée sur l'apport de cette superbe technique pour l'appliquer à de l'imagerie biologique. Je me suis alors rapprochée d'un des groupes leader à l'époque et encore maintenant à l'université de Twente en Hollande que j'ai finalement rejoint en Septembre 2005 en plein déménagement vers l'ICFO à Barcelone.

En biologie, la capacité à étudier les assemblages et les fonctions de membranes cellulaires et leurs composants est fondamentale pour arriver à comprendre les processus biologiques membranaires. Au vu des dimensions typiques mises en jeu dans ces membranes (parfois de l'ordre de quelques nm ou dizaines de nm), la très haute résolution latérale du SNOM est alors intéressante pour les résoudre. A noter que de

nombreuses techniques optiques ont vu le jour pour tenter d'imager ces membranes cellulaires et leurs sous-domaines, la microscopie de fluorescence est en ce sens devenue l'outil de recherche indispensable pour des études en biologie cellulaire [142]. Deux raisons expliquent cette utilisation intensive. La première est la possibilité d'étudier des espèces vivantes dans leur environnement naturel de façon non-destructive avec l'accès à leurs fonctions chimiques en exploitant les effets de la polarisation, de durée de vie ou encore de contraste spectral [143]. La seconde raison vient des énormes progrès dans l'ingénierie moléculaire avec le développement de sondes fluorescentes spécifiques et efficaces comme les protéines fluorescentes (i.e. la GFP) ou encore le marquage immuno-fluorescent, mais également avec les développements importants de détecteurs atteignant des sensibilités au niveau de la molécule unique [144, 145, 146].

Ainsi, en parallèle aux SNOM à pointe sans ouverture (décrit dans la section précédente), le SNOM à ouverture s'est développé avec les travaux pionnier de Pohl et Bertiz [147, 148]. Pohl *et al* réalisent les premières expériences montrant une résolution sub-longueur d'onde en déplaçant une ouverture nanométrique au-dessus de la surface à l'étude avec des détails de l'ordre de 25 nm imagés. Ces premiers résultats indiquent un pouvoir de résolution d'au moins $\lambda/20$ à comparer à $\lambda/2.3$ obtenue en microscopie optique classique. Bertiz *et al* poussent le concept encore un peu plus avec l'utilisation de sondes effilées à ouverture. Ils démontrent un contraste d'image amélioré mais aussi fortement dépendant de la polarisation. Avec ces sondes, la microscopie optique en champ proche commence à tenir ses promesses en combinant la puissance des méthodes de caractérisation optique classique et une résolution spatiale nanométrique pour impacter l'imagerie biologique.

4.3.1 SNOM et fluorescence

VanHulst *et al* développent alors le SNOM à ouverture couplé à de la fluorescence [149, 150] avec notamment la fabrication des sondes à ouverture bien définies avec une conicité homogène [135] et le développement de boucles d'asservissement à force de cisaillement (shear force) [141]. Dans ce cas, la sonde SNOM est réalisée à partir d'une fibre étirée dont l'extrémité est recouverte par une centaine de nanomètres d'un métal (généralement de l'aluminium). La nano-ouverture est ensuite obtenue par fraisage par faisceau d'ions (FIB-Focused Ion Beam). La résolution optique est alors donnée par la taille de l'ouverture (entre 50-120 nm), mais la topographie associée à la taille globale de la pointe est moins bien résolue qu'en SNOM sans ouverture (autour de 300 nm). Cette sonde est ensuite montée sur un diapason pour assurer l'asservissement shear force et donc le contrôle de la distance pointe-échantillon. Cet asservissement permet

à la pointe d'éviter des changements topographiques en z de plusieurs dizaines de nanomètres. L'autre extrémité est parfaitement clivée et sert au couplage de la lumière excitatrice dans la fibre. La dynamique d'un tel système de régulation de la distance se base sur l'oscillation de la sonde au pic de la résonance. Le diapason est utilisé comme excitateur et le mécanisme de contrôle de distance dans le SNOM résulte de la mesure de l'amplitude ou de la phase de l'ensemble diapason-pointe en fonction de la fréquence d'entraînement imposée et de la distance pointe-échantillon. Ruitter et al ont développé ce principe pour le SNOM en montrant que la fréquence de résonance du diapason-pointe change à l'approche de l'échantillon. Enfin, cette configuration est souvent couplée à un microscope optique inversé avec un objectif d'ouverture numérique élevée facilitant le couplage aux autres techniques optiques et ouvrant la voie vers les applications en imagerie biologique ultra-résolue.

Cette configuration, en mode éclairage par la sonde, s'avère donc être un arrangement important et puissant pour les applications en biologie, en raison de la localisation de l'interaction optique, d'un contraste optique amélioré (en fluorescence, polarisation, etc.) et d'une sensibilité pouvant atteindre la molécule unique. Dunn et al sont pionniers avec le couplage du SNOM à une détection à comptage de photons uniques pour faire des mesures de temps de vie de la fluorescence dans des membranes photosynthétiques [151] en gardant une résolution spatiale nanométrique. De nombreuses études sont ensuite réalisées pour imager les molécules simples de l'ADN [152], des chromosomes humains [153] ou encore des cellules végétales [154], et le couplage du SNOM avec la fluorescence se développe fortement. Je cite ici quelques articles de revue dans ce sens [155, 156, 157, 158, 25, 159] (voir aussi les annexes CH4. 1 et CH4. 2). Plus récent, le couplage du SNOM avec de la spectroscopie Raman ou infrarouge s'est aussi développé avec les concepts de TERS-Tip-Enhanced Raman Spectroscopy [160, 161] ou de s-SNOM-scattering-SNOM [162]. Je ne reprendrai pas tout l'historique de ces domaines mais je parlerai du concept de s-SNOM en fin de ce chapitre que j'ai utilisé pour étudier la paroi cellulaire du bois.

Ma première excursion dans le SNOM à ouverture est illustrée en Fig. 4.4a) sur des molécules uniques incluses dans une matrice polymérique [150, 26]. Les matrices de molécules uniques sont utilisées ici comme émetteurs modèles. Le dispositif expérimental que j'ai utilisé ici est basé sur un microscope confocal classique combinée à une plateforme de balayage et une boucle de rétroaction à force de cisaillement pour contrôler la distance pointe-échantillon. Le faisceau incident est couplé dans la fibre SNOM et la fluorescence est ensuite collectée en transmission à travers l'objectif et séparée de la lumière excitatrice par la combinaison d'un miroir dichroïque avec un filtre passe-haut. La fluorescence est ensuite envoyée sur deux photodiodes à avalanche. Un

séparateur de faisceau polarisé est placé devant les photodiodes pour séparer le signal de fluorescence dans les deux polarisations orthogonales. J'ai aussi utilisé cette configuration pour imager la luminescence de réseaux de dimers nanométriques métalliques pour tenter d'imager localement l'exaltation attendue dans le gap de ces structures [21, 22], voir annexes CH4. 2 et CH2. 3.

La cartographie de l'intensité de fluorescence est alors enregistrée comme le montre la Fig. 4.4a) en superposant les réponses des deux photodiodes représentées chacune par une couleur (rouge ou vert). Certaines molécules apparaissent jaune soulignant des polarisations résultant de la combinaison des deux polarisations. La résolution optique obtenue est autour de 100 nm limitée par la taille de l'ouverture de la pointe. Un exemple d'une ouverture de l'ordre de 90 nm est donné dans l'encart de la Fig. 4.4a). Une fois ces images de fluorescence obtenue, le but de cette étude était d'aller vers le développement de nouvelles sondes s'inspirant des travaux pionnier de Frey *et al* [163, 164]. L'idée est de fusionner le meilleur des deux mondes, à savoir la haute résolution (jusqu'à 15-20 nm) donnée par les sondes sans ouverture et un fort contraste optique par l'amélioration du rapport signal sur bruit par les sondes à ouverture. La solution proposée par Frey *et al* consiste à greffer une "nanoantenne" (imitant les sondes sans ouverture) à l'extrémité d'une sonde à ouverture [163, 164]. Cette configuration est alors baptisée configuration "tip-on-aperture". Notez que cette époque marque aussi le début des études fondamentales sur les nanoantennes [165, 166]; structures sub-longueurs d'onde qui peuvent convertir des ondes propagatives en ondes évanescentes et inversement. Leurs propriétés extraordinaires inspirent alors de nombreux développements en (nano)photonique. Dans le domaine du champ proche optique, ces nanoantennes sont alors utilisées pour créer de nouvelles générations de sondes.

Dans ce contexte, j'ai réalisé différentes sondes de nouvelles générations à partir de fibres étirées et recouverte d'aluminium mais avec une étape de fraisage par FIB plus complexe pour laisser une nanoantenne monopôle en bord d'ouverture en extrémité de la sonde, voir l'encart Fig. 4.4b). Nous avons alors obtenu une cartographie de la fluorescence sur la matrice de molécules uniques avec une résolution de 20-30 nm [167]. Sur cette cartographie, on observe la réponse en fluorescence des molécules sous l'excitation de l'ouverture avec les détails autour de 100 nm et résultant du couplage avec la nanoantenne, détails en jaune autour de 20 nm. C'est ce couplage qui permet d'atteindre cette résolution améliorée mais avec des effets de polarisation plus complexes. D'autres approches sont étudiées en parallèle, avec un noeud papillon gravé à l'extrémité d'une pointe de microcantilever [168] ou avec des nanoparticules d'or collées en bout de pointe sans ouverture [169, 170]. La fabrication de telle pointe est cependant complexe, longue et peu reproductible et nécessite à mon avis des études

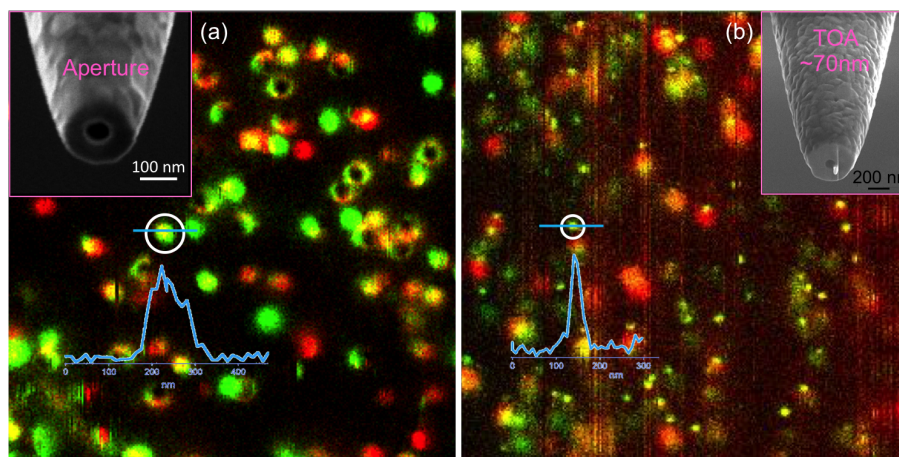


FIGURE 4.4 – (a) Configuration SNOM à ouverture sur des molécules uniques. (a) Cette sonde illumine localement l'échantillon de molécules uniques. Le signal fluorescent est ensuite collecté à travers un objectif d'ouverture numérique élevée ($NA=1.3$) puis envoyé vers deux photodiodes à avalanche (APD) collectant les deux polarisations croisées. Encart : Image par microscopie électronique d'une sonde à ouverture. Sur cette cartographie, les deux signaux APD sont superposés, et chaque couleur correspond à un état de polarisation des molécules. Une résolution autour de 100 nm limitée par la taille de l'ouverture de la pointe est alors obtenue. (b) Configuration SNOM avec le concept de "tip-on-aperture". On observe la même matrice de molécules uniques en utilisant une sonde à ouverture couplée à une nanoantenne monopôle positionnée à son extrémité. Ce concept de tip-on-aperture permet alors d'améliorer la résolution par un facteur 3 à 4 avec des détails de l'ordre de 20-30 nm.

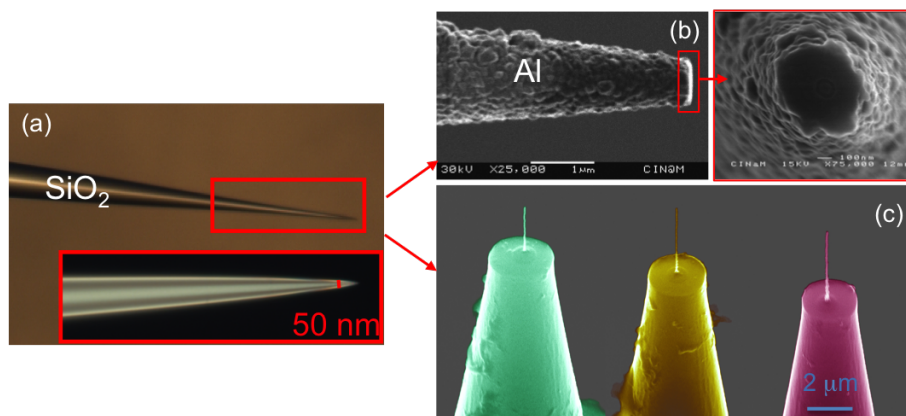


FIGURE 4.5 – (a) Fibre optique de diamètre $125 \mu\text{m}$ étirée mécaniquement à 50 nm sur une longueur d'environ $500 \mu\text{m}$. (b) Images MEB du dépôt d'aluminium par pulvérisation suivi du fraisage par faisceau d'ions. (c) Image MEB d'antennes de tungstène déposées par faisceau d'ions en extrémité de fibres métallisées.

plus approfondies en terme de matériaux et de géométrie. Mais ces nouvelles générations de sondes sont alors envisagées pour faire de l'imagerie ultra-résolue sur des membranes cellulaires [171, 172, 173].

C'est aussi la voie d'avenir que je préssens et en 2008, je propose donc, au CNRS section 11, de développer de telles sondes SNOM pour les utiliser en imagerie biologique avec deux directions de recherche pour l'élaboration de telles nouvelles sondes :

- Une approche top-down, illustrée par la figure 4.5a) et b), en structurant par fraisage ionique une fibre optique étirée métallisée (basée sur mon expertise antérieure),
- Une approche bottom-up, illustrée par la figure 4.5a) et c), par la croissance d'antennes de tungstène par faisceau d'ions ou par structuration électrochimique d'un fil de tungstène (couplage entre mon expertise et les expertises du CINaM).

Ma candidature est alors retenue et je rentre au CINaM pour démarrer ces recherches. J'ai alors proposé ce projet à diverses sources de financement dont l'ANR pendant trois ans sans succès. Les objectifs visaient à comparer la réponse optique locale mesurée d'une seule nanoantenne avec sa réponse numérique calculée incluant la vraie géométrie/chimie expérimentalement mesurée par microscopie électronique et par sonde atomique à l'échelle atomique. Ce projet devait permettre de clarifier de nombreux points noirs dans le domaine des antennes optiques notamment du point de vue matériau avec la limite de description tolérée en termes de variations géométriques/composition, les problèmes de contaminations lors de la fabrication ou encore l'effet du vieillissement de ces nanoantennes. Ainsi, j'ai développé les deux approches

en parallèle et elles sont arrivées à des stades de maturation pour pouvoir les caractériser géométriquement et chimiquement en couplant des caractérisations par microscopie électronique (CINaM) et par tomographie atomique (Atom probe tomography avec l'IM2NP). Après une telle caractérisation poussée, je m'étais rapprochée de l'équipe CLARTE de l'Institut Fresnel pour modéliser la réponse optique d'une telle nanoantenne unique en tenant compte de ces propriétés réelles afin de mieux interpréter les images obtenues. Ce projet n'a malheureusement pas eu le soutien financier nécessaire pour démarrer et perdre trois ans dans un domaine aussi compétitif, il devient alors indispensable de se repenser en tant que chercheur. J'ai alors réorienté ma recherche vers les résonances diélectriques développées dans le chapitre 3 mais plus récemment je suis revenue vers les microscopies à sonde locale pour étudier la morphogénèse des plantes que je vais rapidement aborder maintenant.

4.3.2 s-SNOM et spectroscopie IR

Dans cette dernière section j'aborde le projet sur la morphogénèse des plantes et l'apport de la nanométrie dans ce domaine qui se retrouve dans mes perspectives. Les plantes ont un rôle omniprésent dans le maintien et le façonnage de la société humaine et sont aussi une ressource pour de nombreux complexes moléculaires, dont certains sont récemment devenus une source d'énergie alternative au bois de chauffage [174, 175, 176]. Plus précisément, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont abondantes dans les parois cellulaires des plantes [177], et sont donc étudiées de manière intensive pour leur rôle dans la production de combustible [178] en tant que biomasse importante. En effet, les matières végétales peuvent, par fermentation, libérer des complexes celluloseux qui peuvent servir dans la production de biocarburant [179, 180, 181] ou extraire de la lignine pour en faire des bioplastics [182]. Cette biomasse lignocellulosique est actuellement considérée comme renouvelable et non polluante et avec un potentiel de production à grande échelle. Connaissant l'importance de la lignine dans l'intégrité structurelle des plantes et sachant qu'elle est largement inerte et non réactive, la lignine est à la fois désirée [183] et non désirée [184, 185]. Par exemple, dans le contexte d'une production efficace de biocarburant lignocellulosique [186, 187] l'élimination de la lignine est un problème majeur associé à la récalcitrance [188]. Cette dernière est associée à la réticence des complexes de sucre ou des polysaccharides (en particulier la cellulose et l'hémicellulose), à se libérer de leur réseau de lignine lors des traitements chimiques ou biologiques imposés. La récalcitrance est une ingénierie moléculaire maîtrisée par la nature [186, 187] mais pas entièrement contrôlée par l'homme. Dans ce contexte, nous avons proposé d'étudier les propriétés physiques (mécaniques et optiques), chimiques et structurelles des parois cellulaires

végétales (PCW-Plant cell walls) à l'échelle nanométrique pour suivre de tels procédés chimiques. Un autre aspect plus fondamental de cette étude réside dans la corrélation entre les propriétés à l'échelle nanométrique et la réponse globale de la plante. On s'intéresse dans ce cas au bois de réaction résultant d'une contrainte mécanique extérieure (voir Chapitre 5). Ainsi, nous avons adapté les techniques de microscopie à force atomique en nanoindentation pour remonter aux propriétés mécaniques du bois (voir Chapitre 5) et nous avons aussi utilisé un certain nombre de techniques de caractérisation spectroscopique à l'échelle macroscopique [39, 40, 41]. Cependant, nous n'avons ni accès aux propriétés chimiques ni aux propriétés optiques à l'échelle de la paroi cellulaire.

Comme ces échantillons sont plutôt rugueux, inhomogènes et anisotropes et ils sont opaques, j'ai donc choisi d'aller vers une configuration utilisant des microleviers, plutôt que des fibres, plus résistants et robustes mais aussi pour accéder au mode spectroscopie infra-rouge (difficilement implémentable sur les systèmes fibrés). La configuration s-SNOM pour scattering-SNOM, introduite par [162, 189] puis couplée à la spectroscopie infra-rouge [190] est la configuration de choix pour cette étude. En effet, pour obtenir la composition chimique, le SNOM a besoin d'une capacité de nanospectroscopie permettant l'enregistrement d'un spectre en fonction de la longueur d'onde incidente à chaque point de balayage de l'échantillon. Les images hyperspectrales résultantes renseigneront sur la distribution chimique en enregistrant un spectre à chaque position de la pointe (imagerie 4D, la troisième dimension étant la longueur d'onde incidente). En mode nanospectroscopique, le s-SNOM est combiné à une illumination large bande de la pointe pour permettre l'enregistrement de spectres en absorption.

Dans la configuration s-SNOM, le champ optique incident en champ lointain est envoyé sur l'extrémité de la pointe du microlevier et est alors exalté par celle-ci par les résonances plasmoniques comme dans les antennes optiques mentionné dans la section précédente et dans la référence Ch2. 3. Comme les échantillons sont opaques, j'ai travaillé en mode réflexion : la pointe est donc utilisée simultanément pour l'illumination en concentrant le champ au niveau du plan de l'échantillon et elle agit aussi comme une antenne optique pour recevoir et transmettre le signal optique. Enfin, dans ce système, c'est le rayon de la pointe, classiquement compris entre 8 et 20 nm, qui fixe la résolution du système. La longueur d'onde optique λ n'est plus une limitation. Les principales limitations ici sont principalement liées à la diffusion induite par le faisceau incident ($\gg \lambda^2$), qui illumine une grande région de l'échantillon, et pas seulement la pointe du microlevier, ainsi que la diffusion induite par la rugosité de l'échantillon des PCW. Cette diffusion perturbe énormément le signal optique en champ proche, ce qui entraîne un faible rapport signal à bruit et donc un mauvais contraste optique.

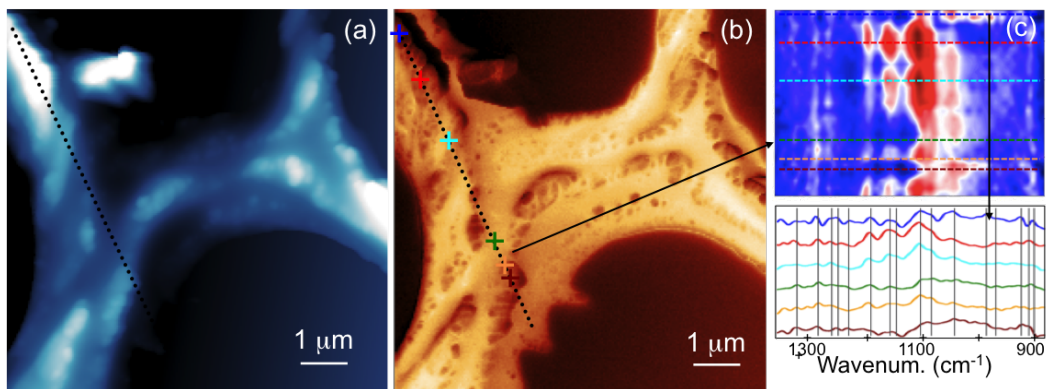


FIGURE 4.6 – Cartographies s-SNOM de la paroi cellulaire de bois avec la topographie (a), l’amplitude du signal optique réfléchi (b) et les spectres en absorption associé (c) le long de la ligne noire indiquée en (a) et (b). Cette étude est réalisée dans une partie de région spectrale correspondant à l’empreinte spectrale de la cellulose, de l’hémicellulose et de la lignine avec une signature spécifique entre $900\text{-}1400\text{cm}^{-1}$. On observe les pics spécifiques de la cellulose à 1043 et 1060cm^{-1} , de la cellulose et l’hémicellulose à 1082 , 1156cm^{-1} et de la lignine à 1260cm^{-1} .

Cependant, cette technique est arrivée à une certaine maturité et différentes méthodes sont maintenant bien établies pour supprimer ce bruit de fond. Dans le système que j’ai choisi (Neaspec GmbH), le signal est enregistré par une détection synchrone et la démodulation se fait à des harmoniques du levier supérieures (concept HHD-high harmonic demodulation) [191], on travaille aussi plutôt à des amplitudes de pilotage du levier faibles [192] et enfin on utilise une détection pseudo-hétérodyne [193]. La détection pseudo-hétérodyne utilisée est basée sur la détection par interférométrie de Michelson avec l’ensemble échantillon-pointe inclus dans l’un des bras de l’interféromètre. Cette détection est assimilée à la spectroscopie par transformée de Fourier. Dans ce projet, j’ai limité l’étude spectroscopique au domaine infra-rouge (i.e. FTIR-Fourier transform infra-red spectroscopy) car on peut bénéficier des nombreuses signatures spectroscopiques déjà évaluées en spectroscopie FTIR classique.

En effet, les signatures spectroscopiques en FTIR conventionnel et en nano-FTIR identiques ont été démontrées sur des matrices polymériques de PMMA contenant des inclusions de PDMS [194], ce qui permet de comparer les résultats obtenus en nano-FTIR avec les bases de données vibratoires existantes. Récemment, la nanospectroscopie a été utilisée pour observer la structure des complexes de protéines [195] ou pour étudier l’empreinte chimique des mélanosomes des cheveux [196]. Ces premières études démontrent l’intérêt de la nano-FTIR sur des matériaux polymériques complexes tels que les PCW. J’ai donc ciblé cette étude spectroscopique dans la région de l’empreinte spectrale de la cellulose et de la lignine entre 800 et 2000cm^{-1} . Les sections

transversales de Peuplier utilisées pour les études mécaniques et décrites [39, 40, 41] ont été utilisées. La figure 4.6 a été obtenue sur du Peuplier non traité mais une étude est en cours de finalisation pour observer les quatre étapes du procédé de délignification déjà observé. Je donne ici un exemple de cartographies s-SNOM sur les PCW de Peuplier avec l'enregistrement de la topographie, de la réflectivité et des spectres en absorption sur la gamme $900\text{-}1400\text{cm}^{-1}$. Ces spectres sont obtenus le long de la ligne noire indiquée sur les images de topographie et de réflectivité. Une étude avec de l'imagerie hyperspectrale est en cours pour obtenir en simultanément la topographie, la réflectivité et les spectres d'absorption en tous points de l'image et ainsi pouvoir extraire la fonction diélectrique complexe de la cellulose et de la lignine in situ dans l'environnement de la paroi cellulaire. En effet, en plus de l'aspect nano-spectroscopique, le s-SNOM fonctionne avec une détection interférométrique permettant d'enregistrer l'amplitude et la phase du signal de champ proche. Or dans les échantillons polymériques la réflectivité est liée à l'amplitude du signal optique et l'absorption à la phase. On peut alors extraire une cartographie des constantes diélectriques in situ par transformée de Fourier du champ $E=E(n_{\text{pointe}}, k_{\text{pointe}}, n_{\text{échantillon}}, k_{\text{échantillon}})$ [197, 198].

Parmi tous les développements récents en champ proche, le s-SNOM est le système de choix pour étudier de manière corrélative les propriétés chimiques, structurales et optiques de complexes organiques avec une résolution nanométrique. Comme déjà mentionné plus haut, ce système fournira d'importantes informations pour contrôler, améliorer et/ou comprendre la réponse des plantes à un traitement chimique, biologique ou physique lors d'une réaction ou un traitement chimique pour étudier la recalcitrance par délignification ou la morphogénèse des plantes. C'est dans ce contexte que la thèse d'Aubin Normand sur l'étude de l'effet de contraintes mécaniques sur le bois de Peuplier a démarré en collaboration avec le CINaM (Anne Charrier) et l'ORNL (Ali Passian), voir Chapitre 5.

4.4 Conclusion

Par ce chapitre, je voulais montrer l'importance et la flexibilité de cette microscopie et aussi montrer que de nombreuses questions sont restées en suspens dans les différentes études que j'ai abordées. Avec l'acquisition d'un tel microscope, j'aimerais poursuivre les études champ proche sur les résonances plasmoniques et diélectriques et faire la démonstration de la modulation plasmonique hautes fréquences prédite. Je souhaiterais aussi coupler ce système à de la spectroscopie visible ou IR, car je pense

que c'est l'avenir pour cette technique pour vraiment entrer dans le monde de la biologie et notamment pour moi, continuer mes études sur la morphogénèse des plantes en corrélant propriétés structurales, chimiques, mécaniques et optiques.

Enfin, une dernière limitation de cette technique réside dans sa nature de caractérisation en surface. Cependant, plusieurs techniques de microscopies en champ proche introduisent un mode sub-surface [199]. Ces modes sont principalement à base de microscopie à force atomique [38, 200, 201] ou associés au SNOM utilisant des pointes microlevier [202]. Ces modes sub-surfaces n'en sont qu'au début et manquent cruellement d'échantillons modèles calibrés pour remonter à la valeur réelle de la profondeur et ensuite remonter à une étude volumétrique avec une résolution nanométrique. Sur des échantillons hétérogènes comme en biologie végétale, ces modes sont difficiles à interpréter. Il reste donc beaucoup choses à améliorer ou à découvrir dans ce sens.

4.5 Annexes

Référence Ch4. 1 : Near field optical microscopy : a brief review en 2012

Cette mini-review rassemble l'historique et les principes de base du SNOM dans différentes configurations.

Référence Ch4. 2 : Evolution of near field optical microscopy en 2011

Cette mini-review donne aussi l'historique et les principes de base du SNOM illustrés par des exemples d'utilisations et deux ouvertures 1) vers les configurations de tip-on-aperture et 2) l'application du SNOM à la biologie.

Je me réfère donc à ces deux annexes dans le préambule de ce chapitre et limite mon développement aux exemples d'utilisation les plus représentatifs et impactant de ma carrière.

Near field optical microscopy: a brief review

A.L. Lereu*

CINaM CNRS – Campus de Luminy,
13288 Marseille, France
Fax: +33(0)4 91 41 89 16
E-mail: lereu@cinam.univ-mrs.fr
*Corresponding author

A. Passian

Oak Ridge National Laboratory,
Oak Ridge, TN 37831, USA

and

Department of Physics,
University of Tennessee,
Knoxville TN 37996-1200, USA
E-mail: passianan@ornl.gov

Ph. Dumas

CINaM CNRS – Campus de Luminy,
13288 Marseille, France
E-mail: dumas@cinam.univ-mrs.fr

Abstract: Near Field Optical Microscopy (NSOM) has evolved into a mature member of the family of scanning probe microscopy. In this article, we briefly go over the principle of NSOM, its breakthroughs and setbacks. We will describe some of the most commonly used NSOM modalities and conclude with the recent advances based on optical nanoantennas. We will then highlight the potential of this high-resolution optical microscopy for chemical and biological applications as well as for materials sciences.

Keywords: near field optical microscopy; nanoantennas; plasmons.

Reference to this paper should be made as follows: Lereu, A.L., Passian, A. and Dumas, Ph. (2012) ‘Near field optical microscopy: a brief review’, *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 9, Nos. 3–7, pp.488–501.

Biographical notes: Aude L. Lereu received both her MS (2002) and PhD (2005) Degrees in Physics at the Department of Physics of the University of Burgundy, France. Her research for both degrees was carried out at Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN, USA. She then joined the Institut de Ciències Fotòniques in Spain for two years and then the Fresnel institute, Marseille, France for one year followed by one year at the University of Burgundy, France. She is currently a CNRS research scientist at the CINaM in Marseille. Her expertise covers mainly the field of plasmonic and near field scanning optical microscopy for materials sciences and biological applications.

Ali Passian received a MS in Physics in 1993 from the Royal Institute of Technology in Stockholm, Sweden. He then joined the Manne Siegbahn Institute for Atomic Physics in Stockholm, Sweden. Thereafter, he joined the Department of Physics of the University of Tennessee, Knoxville (UTK). In 2000 he received his PhD in physics for his work on collective electronic effects in Scanning Probe Microscopy carried out at ORNL. He is currently a research staff in the Measurement science and systems engineering division at ORNL and an adjunct professor of physics at UTK. His research interests include surface physics, plasmonic interactions, microscale radiometric phenomena, and linear and non-linear dynamical systems.

Philippe Dumas graduated from Ecole Normale Supérieure de la rue d'Ulm in 1984, and received his PhD in Condensed Matter in 1988. He was then a CNRS researcher until 2002. He is since 2002 professor at the University of Aix-Marseille. His expertise gathers scanning probes methods, light emission in Scanning Tunneling Microscopy to gain information on the inelastic paths of the tunnel current. More recently, his interest has been to study individual molecules by STM and AFM. More precisely, photosensitive molecules with integrated functionality (photochromes, chromophores, ...). Recently, most of his work has been dedicated to ballistic transport measurements and electron-electron scattering.

1 Introduction

Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) is one way, probably the oldest way, to actually beat the diffraction limit in optical microscopy. It works in the optical near field zone where the evanescent waves, linked to sub-wavelength objects, are predominant. Access to the evanescent waves allows achieving high optical resolution. NSOM, as other members of the scanning probe microscopy (SPM) techniques, started in the eighties with different forms. Numerous review papers and books have been devoted to NSOM over the years [1–13], so we seek here to discuss the potentials of NSOM starting from its development toward its recent advancements. Indeed, progress in nanofabrication and instrumentation (detection, feedback, and optics) arrived at such advanced levels that they can now greatly contribute to the further development of NSOM [14].

We therefore briefly review the NSOM roots and underlying principle in Section 1. In Section 2, we discuss the various NSOM configurations including the most promising modalities. Finally, we will conclude, in Section 3, with a brief description of recent developments based on the concept of optical nano-antennas and some proposed NSOM applications.

2 NSOM roots and principle

2.1 NSOM roots

The rather slow development of NSOM may be summarised through the different historical steps shown in Figure 1. The conceptual idea is actually quite old as it comes from Synge's work in 1928, as depicted in Figure 2(a)). He was the first to introduce

the concept of near-field optical resolution beating the diffraction limit [14]. But one had to wait until 1972 to see the first experimental demonstration in the microwaves and finally by the mid-80s we enter the optical regime. Indeed, in 1984, Lewis et al. [15] used the same configuration as proposed by Syngge using a fabrication process for sub-wavelength aperture developed in 1981 by Murray et al. [16] using electron beam lithography. They made nanoholes in metallic or dielectric sheets with diameters down to 50 nm allowing demonstrating high resolution capability (down to 50 nm). In the meantime, in 1984, Pohl et al. [17] went further combining Syngge's idea with the concept of stethoscope as in medicine. They developed the first NSOM, with a configuration similar to the ones used nowadays, that was called optical stethoscope. They demonstrated a 'revolutionary' optical resolution down to 50 nm. They also already pointed out drawbacks, such as control of nanometric working distance (i.e., sample-hole distance), or weak depth of focus limiting this imaging technique to surface studies. However, from that point, different configurations or modalities appeared. In 1986, Ferrell et al. [18] and Courjon et al. [19] developed independently and respectively the Photon Scanning Tunnelling Microscope and Scanning Tunnelling Optical Microscope, both based on the frustrated total internal reflection. All these first studies together with progress in the probe-sample distance control (electronic feedback development) [20–25] and fabrication processes [26–30] led to the blooming of NSOM in the 1990s.

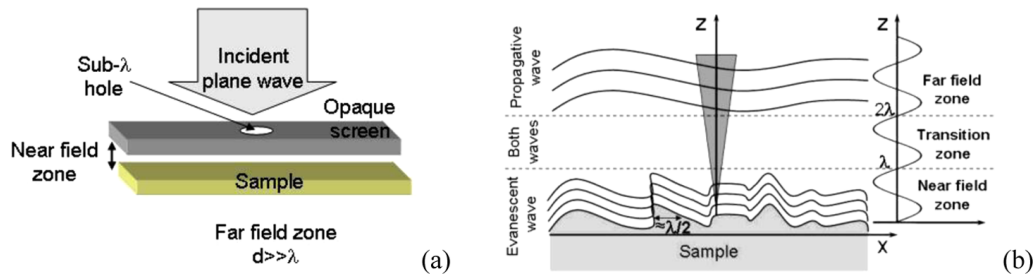
Figure 1 NSOM milestones, from concept to applications (see online version for colours)

1928	Synges idea
1972	Ash & Nicholls: First demo in microwaves
1984	Lewis & Pohl: First version of NSOM
1986	Reddick & Warmack & Ferrell: First PSTM
1986	Courjon: First STOM
1990s	Feedback progress
1990s	Photonic/plasmonic applications
1990s	Fluorescence applications
1993	Betzig: Single molecule detection with NSOM
1994	Novotny & Pohl: Near field modeling
93-95	Kawata & Wickramasinghe: "Apertureless"
1998	Veerman & van Hulst: Defined aperture probes
1999	Dunn: Near field and biology
2002	Frey: Tip-on-aperture configuration
Now	Enhanced NSOM & Bio/chem and NSOM & Combined techniques with NSOM

Research groups started then to use NSOM for imaging plasmonic structures or biological samples (when combining NSOM with single molecule detection) with high resolution (below the diffraction limit). However, the complexity of use and the difficult

interpretation of the obtained images were drawbacks that prevented a full development and use of NSOM, for example compared to Atomic Force Microscopy (AFM). Indeed, while the AFM has become a standard tool in metrology and microscopy for local characterisations, NSOM remains primarily at the level of research invoked by only a few research groups.

Figure 2 (a) Synge's representation of NSOM by an opaque screen with a sub-wavelength hole brought in the near field zone. (b) Actual NSOM configuration: feedbacked nanoscale probe to study the sample in the near field zone (see online version for colours)



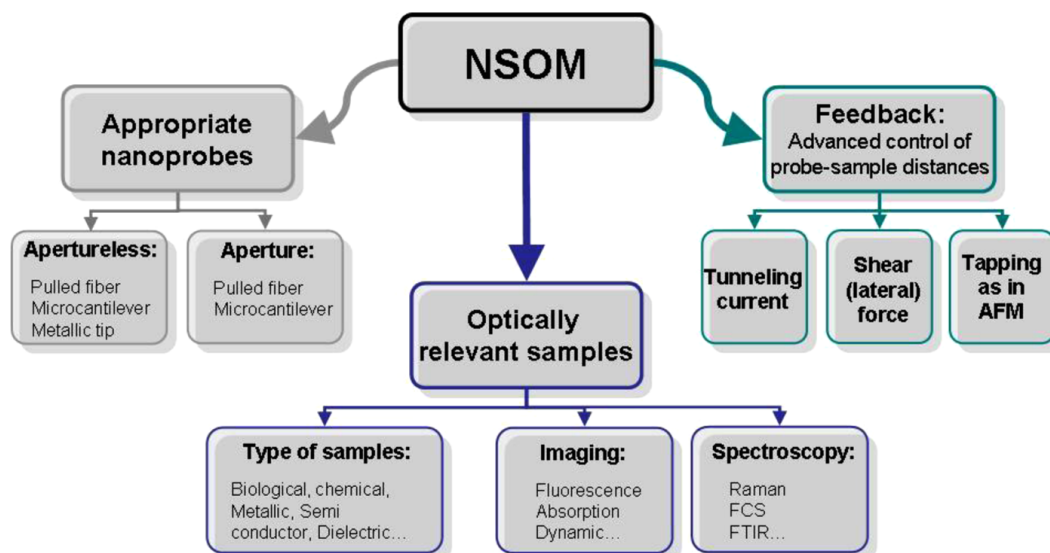
However, renewed attention is anticipated to occur in the mid-21st century with the emergence of a new generation of NSOM probes based on optical antennas. As we will see in Section 3, optical antennas will contribute to the rebirth of NSOM with the tip-on-aperture configuration [31–33]. This will most definitely bring NSOM into the game for high optical resolution and high contrast imaging.

2.2 NSOM principle

What is the underlying mechanism for the operation of NSOM? In Figure 3, we summarise the main elements required for NSOM. Briefly, a probe with a sub-wavelength apex is scanned over the sample while maintaining a (probe-sample) distance of a few nanometres (as depicted in Figure 2(b)). Since NSOM utilises the advantages of both optical microscopy and SPM, it may be envisioned as a combination of both.

As already mentioned, NSOM operates in the near field zone, that is, in a region, where probe-sample distance remains below the excitation wavelength. Figure 2(b) schematically represents the different zones together with the optical wave's characteristics. In the near field zone, the evanescent waves associated with the small details (size $\ll \lambda$) of the investigated sample, become prevalent. However, these evanescent waves decay exponentially with the distance to the surface, explaining the need to control and maintain the probe-sample distance in sub-wavelength domain. To control the probe-sample distance, the main implementations are shear (lateral) force [20,21], normal force (tapping) [22,23] similar to AFM modes, or tunnelling current [24,25] feedback. Once this distance control is established (z -direction in Figure 2(b)), the probe is scanned over the sample plane and the topographic and optical signals are simultaneously recorded point-by-point to reconstruct an image.

Figure 3 Near-field Scanning Optical Microscopy. The probe type and the feedback system are of prime importance for a given sample type. Numerous samples can be imaged and/or spectroscopically studied with the appropriate NSOM configuration (see online version for colours)



Therefore, on one hand, the main drawbacks are identified in the complexity of the technique and its slow speed of recording. But on the other hand, in addition to the high resolution achievement, one can access the morphological and ‘optical and chemical’ information simultaneously and correlate the two with the sub-wavelength precisions. This last asset is of importance to observe sub-wavelength objects such as fluorescent (chemical or biological) molecules, polymers, or quantum dots, or near field phenomena such as resonances in plasmonic devices or photonic crystals to mention a few. Several configurations have been developed over time to be adapted to the samples, and thus the associated physical effect, under study. In the upcoming section, we explain the most common NSOM configurations and the varieties of NSOM probes that also contributed to different configuration developments.

3 NSOM configurations and probes

3.1 Various configurations

The most basic form of an NSOM probe is therefore composed of an elongated optically conductive material such as a pulled optical fibre. To control and guide light a few tens of nanometre, a metal such as aluminium, can be deposited on the probe. Simplified examples of these probes are shown in Figure 4, where the TM field propagation into the probe is computed using finite element method to solve the electromagnetic wave equation. The field localisation and enhancement can be demonstrated in the static limit for spherical and ellipsoidal particles as in Figure 5 showing field confinement and enhancement at both edges of the particles in the direction of the excitation polarisation. Both the confinement and enhancement are more and more pronounced as the particles curvature becomes sharper (from Figure 5(a)–(c)). This calculation can now be adapted

to the case of NSOM probes by considering half an ellipsoid, as shown in Figure 6 for a series of successively sharpened probes. While the actual field enhancement determination requires careful examination as the values generated can be mesh dependent, the overall field distribution is clearly demonstrated. During the evolution of NSOM, different configurations have been developed in the research laboratories around the world, giving rise to several denominations starting with Scanning Tunnelling Optical Microscope (STOM) and Photon Scanning Tunnelling Microscope (PSTM). They are based on the frustrated total internal reflection (FTIR), as illustrated by the FTIR configuration of Figure 7(b)), where the sample is illuminated with a totally reflected incident light engendering an evanescent wave. This technique is only intended for optically transparent samples. NSOM (or SNOM) is the general most commonly used terminology as it gathers all the denominations in only one. We depict in Figure 7 the most established configurations. They originate from three identified sources composing NSOM; the type of investigated sample or induced physical effect (see Section 3.3), the type of NSOM probes (see Section 3.2) and the corresponding optical path (illumination and detection).

Figure 4 Computed electromagnetic field coupled into unpulled and pulled optical fibres. (a) For uncoated fibres and (b) for Aluminium-coated fibres (see online version for colours)

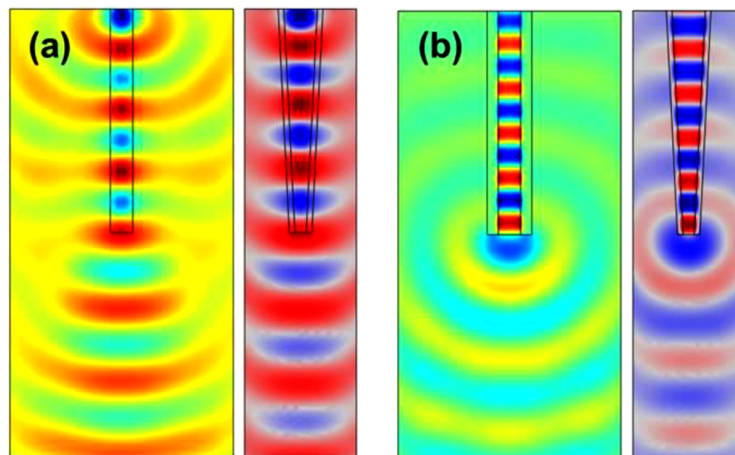
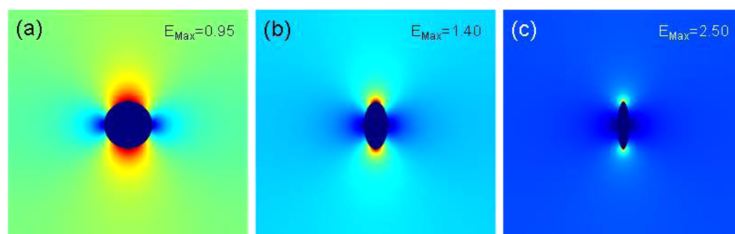


Figure 5 Electric field distribution around a sphere (a) and ellipsoids with different curvatures (b) and (c). The field is enhanced and confined at the edges of the structures in the direction of the excitation field (E). This effect is more and more pronounced as the structure gets sharper and sharper (see online version for colours)



In general, the probes are categorised into two kinds: the ‘aperture’ or ‘sharp solid tip (apertureless)’ probes. They guide the optical path as they can serve either as

- a nano-source of light (illumination mode) that is collected in the far field, or as
- a nano-collector of light (collection mode) that is illuminated from far field, or sometimes as
- both near-field illuminator and collector (see Figure 7(a)).

In addition, the sample determines the measurements to be carried out (see Figure 7(b)) that can be: in transmission (with propagative (left of Figure 7(b)) or evanescent (right of Figure 7(b)) waves) where the sample has to be transparent, or in reflection where no condition on the sample is required. Finally, the last criterion considered to actually choose the appropriate NSOM configurations is the field of applications (or physical effect under study). For example, for fluorescence investigations, the aperture probe NSOM in illumination mode is mainly used whereas, for photonics/plasmonics studies, the aperture probe NSOM in collection or the apertureless NSOM in collection configurations are preferred. We give one example from our previous work in Section 3.3, but basically for fluorescence measurement one needs high optical contrast at the expense of the optical resolution (i.e., aperture probes) whereas in resonant phenomena, strong fields exist and therefore the optical contrast is not as critical as high resolution (i.e., apertureless probes).

Figure 6 Computed electric field at the apex of probes with different curvatures. From large curvature (a) down to the classical case for NSOM (f). In each case, the maximum of the E field (E_{Max}) is located at the apex. As its radius decreases, E gets stronger and more localised. The inset of Figure (f) shows the E field distribution (see online version for colours)

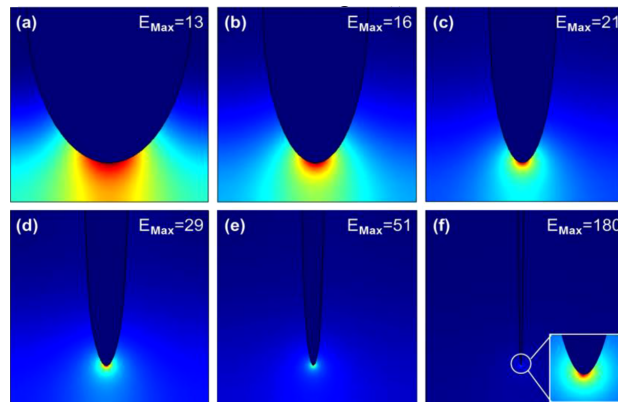
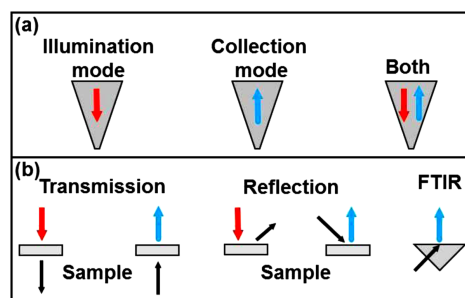


Figure 7 The most exploited NSOM configurations. Their use is chosen with respect to the sample under study and the physical effect involved, defining the illumination mode and the corresponding NSOM probe to be used (see online version for colours)



3.2 Variants of NSOM probes

As we mentioned above, the NSOM probes can be divided into two kinds: the aperture and apertureless types. However, here we briefly describe and distinguish NSOM probes via the constituting material and the fabrication process.

Optical fibres: The most widespread support for NSOM is pulled optical fibres that allow making apertureless and aperture probes. Starting from a pulling process that can be chemical [26,27] or mechanical [28–30], the apex of optical fibre is narrowed down to few tens of a nanometer. Thereafter, this pulled fibre can be either used directly or metal coated by vacuum deposition. One can lastly mill the apex of the covered pulled fibre, using Focused Ion Beam (FIB) [34], to fashion a well-defined aperture probe. For these latter, one usually utilises aluminium coating to create good optical guidance toward the tip apex whereas for apertureless probe gold is preferred (gold being optically interesting and inert).

Metallic tips: As in Scanning Tunnelling Microscope (STM), metallic tips are easy to make in a controlled way and with a large panel of materials using electrochemical techniques. They also benefit from the large knowledge from STM probes fabrication.

Microcantilevers: They have been developed for commercial AFM, and the NSOM technique benefited from it. They are reasonably cheap and can be reproducibly mass-produced. As for the optical fibres they can be designed as aperture or apertureless probes. For these reasons, they are mainly used in commercialised NSOM systems.

A combination of both the fibre-based and cantilever-based probes: These probes are made of bent optical fibres [35–37] used as a microcantilever. Although, these NSOM probes offer some advantages (i.e., AFM electronics), they are not extensively used as the optical losses are large due to the bent and the fabrication process is complicated and not well-developed.

3.3 Examples of NSOM uses

To briefly sum up, in order to obtain workable NSOM measurements, one needs

- a sample with interesting optical properties
- an appropriate NSOM probe
- a controlled feedback loop (see chart of Figure 3).

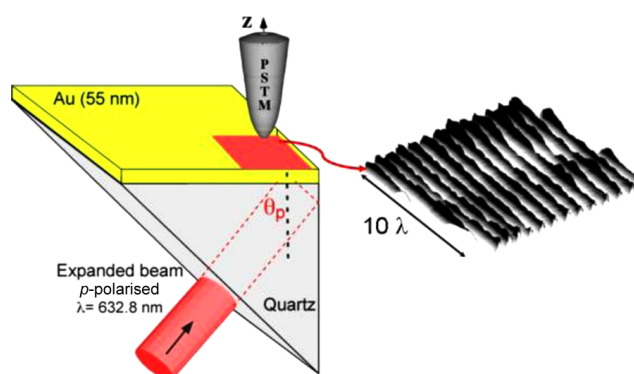
To give examples of NSOM applications, we concentrate only on near-field measurements pertaining to plasmonics and single molecule fluorescence imaging and spectroscopy, based on some of our early work.

NSOM and plasmonics

Looking at plasmon resonances with NSOM seems natural as the two concepts induced evanescent waves (EW); plasmon excitation implying an exponentially decaying wave at the interfaces and NSOM working in the near field zone. It actually started that way especially in the PSTM and STOM configurations but also in the earlier configurations. Large volumes of work can be found on NSOM and plasmonics and as an illustration, we briefly present some of our previous work using PSTM on thin metallic films [38–41].

In this work, illustrated in Figure 8, the Kretschmann configuration [42] was used to excite two counter-propagating surface plasmons at the dielectric prism and gold thin film interface. The used prism was a right angle prism in order to exploit total internal reflection to make the two surface plasmons interfere from the same extended laser beam. We thus established a plasmonic standing wave observed by PSTM. The PSTM probe (here a dielectric pulled fibre) was used to collect the signal from the established plasmonic standing wave. Different excitation wavelengths were used ranging from 488 nm up to 1550 nm highlighting various fringes separations from 185 nm up to 770 nm. We showed that plasmonic standing waves can be established over large areas with respect to the excitation wavelength. We suggested this technique as a good candidate for optical lithography, which was demonstrated as such very recently [43,44]. This field has lots of fundamental interests for light-matter interactions, as well as for applications such as plasmonic sensing, or the development of new photonic components.

Figure 8 PSTM imaging of plasmonic standing waves over $10 \times 10\lambda$. Two surface plasmons are excited simultaneously in opposite directions using the Kretschmann configuration and a 632.8 nm laser beam. θ_p indicates the plasmon resonance angle (see online version for colours)



In the same field, we have studied the plasmon resonances in nanostructured films (or also called nanoantennas using aperture probes in transmission and reflection with fibre-based and microcantilever-based probes. You can find details on these observations in [45–47]. Note that numerous work were carried out on such nanostructures arrays, see [45–52] and references therein (to mention a few).

NSOM with fluorescence detection

Another domain of applications is by combining NSOM with single molecule detection [45,46,53–61]. In this field, the used NSOM configuration is mainly the aperture probe as a nano-source with detection in transmission in the far field. This configuration is preferred because illuminating local in the near field leads to a great optical contrast by eliminating any far field background. This is of great importance while imaging at the single molecule detection. This field attracted lots of research groups as fluorescent measurements are directly associated with markers utilised in biology imaging. Note also that combining NSOM with other ‘fluorescence’ techniques such Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy as well as Fluorescence correlation spectroscopy, attracted even more attention on NSOM with fluorescence detection capabilities.

NSOM has the capability to image samples of large concentrations with high spatial resolution and to exploring faster dynamic processes (disabling the scanning aspect). However, even though the NSOM optical resolution is much better (80–100 nm) compared to confocal microscopy (widely used in biology and with a resolution around 300 nm), the complexity and delicacy of NSOM slowed down its evolution especially in biology where the observed samples are already very tricky to investigate. Note that lots of researches on NSOM also concentrate on increasing the speed of scanning to also improve the NSOM pliancy.

Two main directions can thus be considered to expand the use of NSOM in the biology field: apart from combining with other powerful techniques as cited above.

- make simpler the use of NSOM especially by using commercial probes (microcantilever-based) as in AFM
- improve even more the optical resolution to really gain in accessible information without losing optical contrast.

A question remains then, “*How can we improve even more the NSOM optical resolution while keeping high optical contrast?*”

To reply to this question, one has to have in mind that: aperture probes have high throughput leading therefore to high optical contrast but with resolution around 100 nm, and apertureless probes induce high resolution down to 15–20 nm but with an optical contrast disturbed by the far field illumination.

4 Toward a ‘super’ NSOM

Basically, we want to merge the best of both worlds that is high resolution (down to 15–20 nm) given by apertureless probes and background free (i.e., great optical contrast) of the aperture probes. A solution, proposed by Frey in 2002, is to graft a ‘nanoantenna’ (mimicking the apertureless probes) at the apex of an NSOM aperture probe [31,32]. This configuration was named tip-on-aperture configuration. Note that at that time, nanoantennas started to be extensively studied fundamentally and for applications in various fields. Nanoantennas [62–66] are sub-wavelength structures that can convert propagative waves into evanescent waves and conversely. Their extraordinary properties attracted lots of photonic-based developments.

In the field of NSOM, they were used to create new generations of NSOM probes. Starting from Frey’s proof-of-principle, intensive studies were carried out by Taminiau et al. [33,67] where a 25 nm resolution was reported on single molecules. Other approaches have been investigated in parallel, for example, with a bowtie milled at the end face of a NSOM microcantilever tip [68] or with a gold nanoparticles glued at the apex of an apertureless probes [69,70]. In the first case, they showed photoluminescence enhancement of a single quantum dot in the presence of the nanoantenna, whereas in the second case, they improve apertureless NSOM optical contrast by grafting a gold nanoantenna at the probe apex. These examples are just selected to highlight the added value of combining nanoantennas and NSOM probes. This is still an ongoing research but these new generations of NSOM probes have already updated NSOM capabilities toward biology applications such as cell membranes imaging [71–73]. Resolution down to 25 nm was already reported on single molecules [33,73]

and one expects to achieve 10 nm optical resolution. Another point that will contribute to push the NSOM toward an inescapable characterisation technique is to combine it with other techniques as we mentioned earlier. Undoubtedly, these new generations of NSOM probes, based on nanoantennas, and/or the combination of techniques will expand the NSOM capabilities and therefore will benefit its development and use.

Acknowledgements

A.L. Lereu and Ph. Dumas want to acknowledge the program “Interface physique, biologie et chimie: soutien à la prise de risqué” from the CNRS and the C Nano PACA program for their financial supports. A. Passian would like to acknowledge the Laboratory Directed Research and Development (LDRD) Program of ORNL. ORNL is managed by UT-Battelle, LLC, for the US DOE under contract DE-AC05-00OR22725.

References

- 1 Pohl, D.W. and Novotny, L. (1994) ‘Near-field optics: light for the world of nano’, *J. Vac. Sci. Technol., B*, Vol.12, pp.1441.
- 2 van Hulst, N.F. and Moers, M.H.P. (1996) ‘Biological applications of near-field optical microscopy’, *IEEE Eng. Med. Biol.*, Vol. 15, pp.51.
- 3 Dunn, R.C. (1999) ‘Near-field scanning optical microscopy’, *Chem. Rev.*, Vol. 99, pp.2891.
- 4 Hecht, B., Sick, B., Wild, U.P., Deckert, V., Zenobi, R., Martin, O.J.F. and Pohl, D.W. (2000) ‘Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: fundamentals and applications’, *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, pp.7761.
- 5 Kawata, S., Ohtsu, M. and Irie, M. (2001) *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- 6 De Serio, M., Zenobi, R. and Deckert, V. (2003) ‘Looking at the nanoscale: scanning near-field optical microscopy’, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, Vol. 22, pp.71.
- 7 Ohtsu, M. and Kobayashi, K. (2004) *Optical Near Fields: Introduction to Classical and Quantum Theories of Electromagnetic Phenomena at the Nanoscale*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- 8 Wiederrecht, G.P. (2004) ‘Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles’, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, pp.3.
- 9 Rasmussen, A. and Deckert, V. (2005) ‘New dimension in nano-imaging: breaking through the diffraction limit with scanning near-field optical microscopy’, *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 381, pp.165.
- 10 Girard, C. and Dujardin, E. (2006) ‘Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures’, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, Vol. 8, pp.S73.
- 11 Girard, C. (2005) ‘Near fields in nanostructures’, *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 68, pp.1883.
- 12 Shi-fa, W. (2006) ‘Review of near field microscopy’, *Front. Phys. Chin.*, Vol. 3, pp.263.
- 13 Lereu, A.L., Dumas, Ph., Garcia-Parajo, M., Passian, A., Farahi, R.H., Tetard, L. and van Hulst, N.F. (2010) ‘Evolution of near field optical microscopy’, *Proceeding ISA, IEEE-Future for Instrumentation*.
- 14 Syngé, E.H. (1928) ‘A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region’, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Sci.*, Vol. 6, pp.356.
- 15 Lewis, A., Isaacson, M., Harootunian, A. and Murray, A. (1984) ‘Development of a 500Å spatial resolution light microscope’, *Ultramicroscopy*, Vol. 13, pp.227.

- 16 Murray, A., Isaacson, M., Adesida, I. and Whitehead, J. (1983) 'Fabrication of apertures, slots, and grooves at the 8-80 nm scale in silicon and metal films', *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 1, pp.1091.
- 17 Pohl, D.W., Denk, W. and Lanz, M. (1984) 'Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$ ', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 44, pp.651.
- 18 Reddick, R.C., Warmack, R.J. and Ferrell, T.L. (1989) 'New form of scanning optical microscopy', *Phys. Rev. B*, Vol. 39, pp.767.
- 19 Vigoureux, J.M., Girard, C. and Courjon, D. (1989) 'General principles of scanning tunnelling optical microscopy', *Opt. Lett.*, Vol. 14, pp.1039.
- 20 Betzig, E., Finn, P.L. and Weiner, J.S. (1992) 'Combined shear force and near-field scanning optical microscopy', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 60, pp.2484.
- 21 Ruiter, A.G.T., van der Werf, K.O., Veerman, J.A., Garcia-Parajo, M.F., Rensen, W.H.J. and van Hulst, N.F. (1998) 'Tuning fork shear-force feedback', *Ultramicroscopy*, Vol. 71, pp.149.
- 22 Antognozzi, M., Szczelkun, M.D., Round, A.N. and Miles, M.J. (2002) 'Comparison between shear force and tapping mode AFM – High resolution imaging of DNA', *Single Mol.*, Vol. 3, pp.105.
- 23 Wetsel, G.C., Farahi, R.H., Richardson, C.J.K. and Spicer, J.B. (2001) 'Approach interactions of scanned probes in dynamic pecking mode', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp.2657.
- 24 Lieberman, K. and Lewis, A. (1993) 'Simultaneous scanning tunnelling and optical near-field imaging with a micropipette', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, pp.1335.
- 25 Garcia-Parajo, M., Cambril, E. and Chert, Y. (1994) 'Simultaneous scanning tunnelling microscope and collection mode scanning near-field optical microscope using gold coated optical fiber probes', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, pp.1498.
- 26 Puygranier, B.A.F. and Dawson, P. (2000) 'Chemical etching of optical fibre tips – experiment and model', *Ultramicroscopy*, Vol. 85, pp.235.
- 27 Ohtsu, M. (1995) 'Photon STM: from imaging to fabrication', *Optoelectron.-Devices Technol.*, Vol. 10, pp.147.
- 28 Valaskovic, G.A., Holton, M. and Morrison, G.H. (1995) 'Parameter control, characterization and optimization in the fabrication of optical fiber near-field probes', *Appl. Opt.*, Vol. 34, pp.1215.
- 29 Jakobson, B.I. and Paesler, M.A. (1995) 'Kinetics, morphology and pulling regimes for sensing tips in near-field microscopy', *Ultramicroscopy*, Vol. 57, pp.241.
- 30 Garcia-Parajo, M., Tate, T. and Chen, Y. (1995) 'Gold-coated parabolic tapers for scanning near field optical microscopy: fabrication and optimisation', *Ultramicroscopy*, Vol. 61, pp.155.
- 31 Frey, H.G., Keilmann, F., Kriele, A. and Guckenberger, R. (2002) 'Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp.5030.
- 32 Frey, H.G., Witt, S., Felderer, K. and Guckenberger, R. (2004) 'High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip', *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, pp.200801.
- 33 Taminiau, T.H., Moerland, R.J., Segerink, F.B., Kuipers, L. and van Hulst, N.F. (2007) '1/4 resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence', *Nano Lett.*, Vol. 7, pp.28.
- 34 Veerman, J.A., Otter, A.M., Kuipers, L. and van Hulst, N.F. (1998) 'High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp.3115.

- 35 Burgos, P., Lu, Z., Ianoul, A., Hnatovsky, C., Viriot, M.L., Johnston, L.J. and Taylor, R.S. (2003) 'Near-field scanning optical microscopy probes: a comparison of pulled and double-etched bent NSOM probes for fluorescence imaging of biological samples', *J. Microscopy*, Vol. 211, pp.37.
- 36 Lieberman, K., Ben-Ami, N. and Lewis, A. (1996) 'A fully integrated near-field optical, far-field optical, and normal-force scanned probe microscope', *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 67, pp.3567.
- 37 Talley, C.E., Cooksey, G.A. and Dunn, R.C. (1996) 'High resolution fluorescence imaging with cantilevered near-field fiber optic probes', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp.3809.
- 38 Passian, A., Ritchie, R.H., Lereu, A.L., Thundat, T. and Ferrell, T.L. (2005) 'Curvature effects in surface plasmon dispersion and coupling', *Phys. Rev. B*, Vol. 71, pp.115425.
- 39 Passian, A., Lereu, A.L., Wig, A., Meriaudeau, F. and Thundat, T. and Ferrell, T.L. (2005) 'Imaging standing surface plasmons by photon tunneling', *Phys. Rev. B*, Vol. 71, pp.165418.
- 40 Passian, A., Wig, A., Lereu, A.L., Meriaudeau, F., Thundat, T. and Ferrell, T.L. (2004) 'Photon tunneling via surface plasmon coupling', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp.3420.
- 41 Passian, A., Wig, A., Lereu, A. L., Evans, P.G., Meriaudeau, F., Thundat, T. and Ferrell, T.L. (2004) 'Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy', *Ultramicroscopy*, Vol. 100, pp.429.
- 42 Kretschmann, E. (1971) 'The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons', *Z. Phys.*, Vol. 241, pp.313.
- 43 Sreekanth, K.V. and Murukeshan, V.M. (2010) 'Large-area maskless surface plasmon interference for one- and two-dimensional periodic nanoscale feature patterning', *JOSA A*, Vol. 27, pp.95.
- 44 Sreekanth, K.V. and Murukeshan, V.M. (2010) 'Single-exposure maskless plasmonic lithography for patterning of periodic nanoscale grating features', *J Micro-Nanolithography MEMS and MOEMS*, Vol. 9, pp.023007.
- 45 Lereu, A.L., Sanchez-Mosteiro, G., Ghenuche, P., Quidant, R. and van Hulst, N.F. (2008) 'Individual gold dimers investigated by far and near-field imaging', *J. Microscopy*, Vol. 229, pp.254.
- 46 Lereu, A.L., Sanchez-Mosteiro, G., Ghenuche, P., Passian, A., Quidant, R., Garcia-Parajo, M. and van Hulst, N.F. (2008) 'Probing the local field of nanoantennas using single particle luminescence', *J. Phys. D*, Vol. 100, pp.052038.
- 47 Lereu, A.L., Passian, A., Farahi, R.H., Abel-Tiberini, L., Tetard, L. and Thundat, T. (2011–2012) 'Imaging and spectroscopy of arrays of optical nanorods toward polarimetric uses', in process in *Nanotechnology*.
- 48 Imura, K. and Okamoto, H. (2006) 'Reciprocity in scanning nearfield optical microscopy: illumination and collection modes of transmission measurements', *Opt. Lett.*, Vol. 31, pp.1474.
- 49 Mojarad, N.M., Zumofen, G., Sandoghdar, V. and Agio, M. (2009) 'Metal nanoparticles in strongly confined beams: transmission, reaction, and absorption', *JEOS*, Vol. 4, pp.09014.
- 50 Foteinopoulou, S., Vigneron, J. P. and Vandenberg, C. (2007) 'Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures', *Opt. Express*, Vol. 15, pp.4253.
- 51 Ghenuche, P., Cherukulappurath, S., Taminiau, T. H., van Hulst, N. F. and Quidant, R. (2008) 'Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas', *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, pp.116805.
- 52 Passian, A., Koucheckian, S., Yakubovich S. and Thundat, T. (2010) 'Properties of index transforms in modeling of nanostructures and plasmonic systems', *J. Math. Phys.*, Vol. 51, pp.023518.
- 53 Veerman, J.A., Garcia-Parajo, M.F., Kuipers, L. and Van Hulst, N.F. (1999) 'Single molecule mapping of the optical field distribution of probes for near-field microscopy', *J. Microscopy*, Vol. 194, pp.477.

- 54 Enderlein, J. (2000) 'Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture', *Opt. Lett.*, Vol. 25, pp.634.
- 55 Gersen, H., Garcia-parajo, M.F., Novotny, L., Veerman, J.A., Kuipers, L. and van Hulst, N.F. (2000) 'Influencing the angular emission of a single molecule', *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 85, pp.5312.
- 56 Yang, T.J., Lessard, G.A. and Quake, S.R. (2000) 'An apertureless near-field microscope for fluorescence imaging', *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, pp.378.
- 57 Wenger, J., Lenne, P-F., Popov, E., Rigneault, H., Dintinger, J. and Ebbesen, T.W. (2005) 'Single molecule fluorescence in rectangular nano-aperture', *Opt. Express*, Vol. 13, pp.7035.
- 58 Garcia-Parajo, M.F., Koopman, M., van Dijk, E.M.P.H., Subramaniam, V. and van Hulst, N.F. (2001) 'Photodynamical behaviour of the red fluorescent protein DsRed: a single molecule study', *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 98, pp.14392.
- 59 Hernando, J., de Witte, P., van Dijk, E.M.H.P., Rowan, A., Nolte, R., Garcia-Parajo, M.F. and van Hulst, N.F. (2004) 'Investigation of Perylene Photonic nanowires by combined single molecule fluorescence and atomic force microscopy', *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, pp.4045.
- 60 Hoogenboom, J.P., Hernando, J., García-Parajó, M.F. and van Hulst, N.F. (2008) 'Memory in single emitter fluorescence blinking reveals the dynamic character of nanoscale charge tunneling', *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp.3417.
- 61 Vallée, R.A.L., Tomczak, N., Vancso, G.J., Kuipers, L. and van Hulst, N.F. (2005) 'Fluorescence lifetime fluctuations of single molecules probe local density fluctuations in disordered media', *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, pp.114704.
- 62 Novotny, L. and van Hulst, N.F. (2011) 'Antenna for light', *Nat. Photonics*, Vol. 5, pp.83.
- 63 Bharadwaj, P., Deutsch, B. and Novotny, L. (2009) 'Optical antennas', *Advances in Optics and Photonics*, Vol. 1, pp.438.
- 64 Zhao, W. and Karp, J.M. (2009) 'Nanoantennas heat up', *Nat. Mater.*, Vol. 8, pp.453.
- 65 Novotny, L. and Hecht, B. (2006), *Principles of Nano-Optics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- 66 Mühlischlegel, P., Eisler, H.-J., Martin, O.J.F., Hecht, B. and Pohl, D.W. (2005) 'Resonant optical antennas', *Science*, Vol. 308, pp.1607.
- 67 Taminiau, T.H., Stefani, F.D., Segerink, F.B. and van Hulst, N.F. (2008) 'Optical antennas direct single molecule emission', *Nat. Photonics*, Vol. 2, pp.234.
- 68 Farahani, J.N., Pohl, D.W., Eisler, H.-J. and Hecht, B. (2005) 'Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: a tunable superemitter', *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, pp.017402.
- 69 Eghlidi, H., Geol Lee, K., Chen, X-W., Gotzinger, S. and Sandoghdar, V. (2009) 'Resolution and enhancement in nanoantenna-based fluorescence microscopy', *Nano Lett.*, Vol. 9, pp.4007.
- 70 Palomba, S. and Novotny, L. (2009) 'Near-field imaging with a localized nonlinear light source', *Nano Lett.*, Vol. 9, pp.3801.
- 71 van Zanten, T.S., Cambi, A. and Garcia-Parajo, M.F. (2010) 'A nanometer scale optical view on the compartmentalization of cell membranes', *Biochim. Biophys. Acta*, Vol. 1798, pp.777.
- 72 de Bakker, B.I., Bodnár, A., van Dijk, E.M.H.P., Vámosi, G., Damjanovich, S., Waldmann, T.A. *et al.* (2007) 'Nanometer-scale organization of the alpha subunits of the receptors for IL2 and IL15 in human T lymphoma cells', *J. Cell Sci.*, Vol. 121, pp.627.
- 73 Garcia-parajo, M.F. (2008) 'Optical antennas focus in on biology', *Nat. Photonics*, Vol. 2, pp.201.

Evolution of near field optical microscopy

A. L. Lereu, Ph. Dumas
CINaM CNRS – Campus de Luminy
13288 Marseille, France
Email: lereu@cinam.univ-mrs.fr

A. Passian, R. H. Farahi, L. Tétard
Oak Ridge National laboratory
Oak Ridge, TN 37831, USA
Email: passianan@ornl.gov

M. F. Garcia-Parajo
BioNanoPhotonics group,
IBEC-Institute for Bioengineering of Catalonia
08028 Barcelona, Spain

N. F. van Hulst
ICFO – the Institute of Photonic Sciences
08860 Castelldefels (Barcelona) Spain
ICREA – Inst. Catalana de Recerca i Estudis Avançats

Abstract—In this paper, we briefly describe the principle and evolution of Near Field Optical Microscopy (NSOM). We discuss the key points that helped make this technique evolve into a powerful technology for chemical and biological applications as well as for materials science. Finally the recent impact of optical nanoantennas on NSOM is discussed.

Keywords; nanoantennas; near field optical microscopy

I. INTRODUCTION

Over the ages, the human curiosity has driven the development of new tools to observe and mimic our natural environment. One of the main obstacles to this achievement is that the observation processes starts from the resolution of our “eyes”. However numerous natural events or objects are not visible to the naked eye. This need led to the emergence of different branches in science. Amongst others, the 19th century is marked by the understanding of the concept of light and its cognitive operations that are now used for imaging. The insight in the optical world also provided an overview of undesired effects such as the diffraction limit ($\sim\lambda/2$ in air) that determines the maximum optical resolution. Consequently an intrinsic direction is to employ new excitation sources with shorter wavelengths, explaining the large interest in developing new ultraviolet sources. In recent years new optical techniques are emerging that circumvent the diffraction limit. To mention a few, one can cite PhotoActivated Localization Microscopy (PALM) [1], Stochastic Optical Reconstruction Microscopy (STORM) [2], STImulated Emission Depletion (STED) microscopy [3] and the Structured-illumination Microscopy (SIM) [4]. These techniques are very promising, although they are particularly sophisticated and expensive, and are mainly limited by the development of fluorescent labels with suitable photodynamic properties.

An alternative optical approach is to take advantage of the near-field light as conceptually introduced by Syngge in 1928 [5]. Subsequently, interest in the near-field involved the birth of the Scanning Probe Microscopy (SPM) starting with the development of the Scanning Tunneling Microscope (STM) by Binnig and Rohrer in 1982 [6] followed by the Atomic Force Microscope (AFM) by Binnig and Quate in 1986 [7] and different variations of the NSOM [8-10]. In this paper, we

briefly review the NSOM technique in section II. In section III, we describe the evolution of this technique until its recent enhanced NSOM configuration. Finally, we will conclude, in section IV, with recent developments that shed light on the great potential of the technique, especially for applications in biology. Note that in every section, illustrations were chosen from the various works carried out by the authors.

II. THE LANDSCAPE OF NSOM

Several very complete reviews on NSOM have been published [11-22]. Here, rather than providing another review, we seek to bring attention to the advantages and disadvantages of NSOM throughout its development and its recent renewal. Indeed the progress in nanofabrication, as well as in instrumentation (detection and microscopy) has reached a level of sophistication of which NSOM can now benefit.

A. NSOM concept

The concept of near-field optical resolution beyond the diffraction limit was introduced by Syngge as a novel approach to achieve very high resolution optical imaging [5]. His idea, illustrated Fig. 1, was very visionary when compared with today’s NSOM apparatus. Basically, a probe with a sub-wavelength apex is scanned over the sample located at a distance from the sample surface on the order of the illuminating sub-wavelength. In essence, one can see the NSOM as a combination of optical microscopy and SPM.

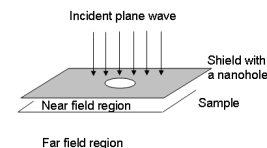


Figure 1: Scheme of Syngge's concept as proposed in 1928.

Moreover, NSOM exploits the concept of the near field associated with the evanescent waves subdued in the small ($\ll\lambda$) details of the sample. This can be explained in Fourier domain by the distinction between low spatial frequencies, associated with the far field components (propagative wave domain) and the high spatial frequencies corresponding to the

near field components (evanescent wave domain). The near field zone is the NSOM region of interest, where the exponential decay of the evanescent waves makes it necessary for the probe-sample distance to be sub-wavelength. Since its introduction by Syngge, several configurations have been developed over time.

1) The different configurations

The origin of the different NSOM configurations comes from either the type of NSOM probe, the type of sample, or the associated method of illumination and detection. We review the more common possibilities in Fig. 2. The probe can be defined by either an aperture or a sharp solid tip (“apertureless”) probe. Next the probe can be used as a 1) nano-source of light (illumination mode) that is collected in the far field, 2) a nano-collector of light (collection mode) that is illuminated from a far field source, or 3) sometimes as both near-field illuminator and collector. Finally, the sample defines the kind of measurements possible: in transmission the sample has to be transparent, while in reflection there may be no restrictions on the sample.

Although in theory, all these configurations can be used, experimentally some configurations are preferred depending on the field of application. For fluorescence investigations, the configuration commonly used is mainly the aperture probe NSOM in illumination mode. For photonics/plasmonics studies, the aperture probe NSOM in collection or the apertureless NSOM in collection configurations, have been well developed. Examples are given from our work in both fields in section III.

Thus, successful NSOM measurements require 1) an optically interesting sample, 2) a high optical throughput probe and 3) a well-controlled probe-sample distance. To control the probe-sample distance, the main implementations are shear (lateral) force [23][24], normal force (tapping) [26] similar to AFM modes, or tunneling current [27][28] feedback.

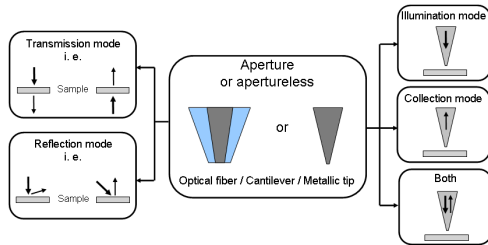


Figure 2: Various NSOM configurations depending on the probe, the sample, and the illumination/detection system.

2) Probe preparation

Although probe-sample distance regulation is a crucial component for optimized performance and numerous works are carried out to increase the response speed, the probe is viewed as the heart of the NSOM. In the context of all NSOM configurations, NSOM probe development has followed the advancement of nanofabrication processing. Although the probes can be separated in two categories, aperture or apertureless, here the diverse probes are discussed depending on the fabrication process.

- Optical Fibers:** The most common probes are fabricated from pulled optical fibers. Depending on the fabrication methods and steps, they can be manufactured as aperture or apertureless probes, but in both cases the manufacturing process is pulling glass fibers. The pulling methods are either chemical [29][30] or mechanical [31-33]. The pulled glass fiber can be used directly, or the fabrication process can be continued by covering the pulled fiber with a metal coating. A final step is carried out for the aperture probe, which is the milling of the end face of the probe apex by Focused Ion Beam (FIB) [34]. This last step creates a well-defined circular aperture. For apertureless probes, gold is deposited over the entire apex, whereas aluminum is preferred for aperture probes. The main drawback of the fiber-based probes is their delicacy associated with the fabrication complexity. The more the complexity (i. e. numbers of fabrication steps) the more the delicacy. In addition, they are usually coupled to shear force feedback, which is not the best system on rough samples since it is not as sensitive and fast as the AFM mode. However, in terms of apertureless fiber probes, the resolution can reach 20-30 nm with a far field background that requires a modulation process to increase the signal to noise ratio. In terms of aperture fiber probes, the resolution is less as it is linked, along with other factors, to the aperture size; one can typically get 80-100 nm. Nevertheless, used in illumination mode, these aperture probes achieve the best optical contrast by illuminating in the near field directly, free of any far field background.
- Microcantilevers** have also entered the field, essentially lead by the development of commercial AFM. NSOM microcantilevers are relatively inexpensive, they can be mass-produced using well-developed micromechanical and microelectrical techniques and they are also reproducible. They can be designed as an aperture probe or apertureless probe. Moreover, they can be coupled to the well-known AFM feedback making them easy to use and to implement. The drawback, when compared to glass fiber probes, is a poor resolution and difficulty to couple light into these probe without causing background.
- A combination of both the fiber-based and cantilever-based probes has been introduced [35-38], resulting in a bent fiber. This solution benefits from the versatility of cantilever from the feedback point of view but the use of a bent fiber still results in reduced throughput, increased losses, and is more sensitive to vibrations.
- The last class of probes involves metallic tips. The main advantage here is the simple and well-controlled fabrication process combining electrochemistry and metal deposition. Indeed, the development of these probes can benefit from the work of STM probes, where the tip cone can be fine-tuned using electrochemistry. In addition a large range of materials can be employed. Even semiconductor tips are being

used, to avoid quenching in case of fluorophores. The optical resolution can be as low as 30 nm under proper illumination conditions. The drawback is the far-field illumination, reducing the optical contrast and requiring a complex modulation technique to achieve a high signal to noise ratio [39].

B. Advantages and limitations: A start for NSOM

To summarize, we attempt to list the advantages and the limitations of the NSOM, which actually caused its evolution in time. The primary asset is the very high optical resolution achieved. Moreover, this SPM technique permits the simultaneous recording of topography and optical information, allowing visualization of nanometer-scale objects (i. e. fluorescent molecules, metallic nanostructures, photonic crystals). On the contrary, the complexity, delicacy and time-consuming nature of the technique limited its full development as compared to AFM.

The dates that marked the NSOM development are recapitulated in Fig. 3. Almost 45 years after Syngé's idea, the first experimental proof of concept occurs in the microwave region. Using a relatively large sub-wavelength aperture, the choice of microwave seemed appropriate at that time. It is another 10-15 years before the optical version appears, following the development of the other SPM techniques and the simultaneous progress in detectors and fiber optics. In the 90s, near-field optics expanded more and more as it benefited from advancements in probe-sample feedback and nanofabrication. But, the initial use (over 20 years) was mainly related to research principally in fundamental physics and material sciences. In the last decade the potential of strongly localized fields at resonant metallic particles has gained interest. A variety of fundamental studies started combining NSOM with optical antennas toward "smart" NSOM probes, based on nanospheres at the probe end [94, 95] or a "tip-on-aperture" [85]. Around the same time, bio-physicists developed new interests in applying NSOM to studying biological samples, opening up new opportunities for this instrument.

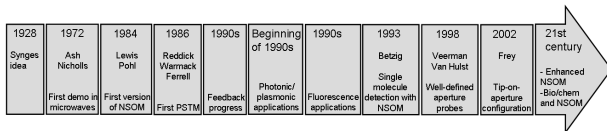


Figure 3: NSOM milestones in time.

I think here is missing: around 1993-1995 Kawata and Wickramasinghe with "Apertureless"

III. NSOM TOWARD ENHANCED NSOM

In this section, we first discuss the NSOM main application domains in photonics/plasmonics and fluorescence illustrated by some of our work. We then introduce the concept of enhanced NSOM based on optical antennas.

A. NSOM and plasmonics

Numerous works have been carried out on NSOM and plasmonics, focusing on several NSOM configurations. For illustration, we describe here some of our results obtained in

Photon Scanning Tunneling Microscope (PSTM) on thin continuous films [40-43] and in illumination mode on nanostructured films [44-50].

- In our first configuration, we used the Kretschmann configuration [51] to excite two counter-propagating surface plasmons at the interface of a quartz prism with a 55 nm gold film, as illustrated Fig. 4(a). The PSTM tip (see the SEM image Fig. 4(b)) is then brought in the vicinity of the top surface of the gold film, and served as a nano-collector of light. The resulting images, as in Fig. 4(c), demonstrate the plasmonic interferences and this over a large domain with respect to the excitation wavelength (λ is 632 nm) [41-43].

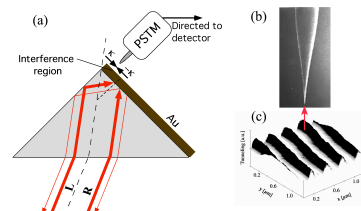


Figure 4: PSTM imaging of plasmonic interferences. (a) The Kretschmann configuration is used to excite both surface plasmons at the quartz prism-gold (Au) film interface with the left (L) and right (R) parts of an expanded laser beam. The PSTM head (with a typical pulled dielectric fiber in (b)) is then approached to the Au surface to record images as in (c).

- In the second presented configuration, a commercial system (Witec) is used with a hollow microcantilever as a near field probe. The sample consists of several arrays of similar gold nanorods of 400x100 nm each but with different orientations. Note that a numerous of studies have been reported on such nano-structure arrays [44-50]. The sample design allowed us to study the polarization effect on such nano-structures without changing the incident path. This commercial system also allows measurements in the transmission mode as represented in Fig. 5(a) where the light is collected in the far-field via an objective toward the detector, and in reflection mode. In reflection mode, the light is collected by a similar objective that is positioned on the same side of the sample as the microcantilever. The detector used is the same avalanche photodiode (APD). We thus collect complementary information [52].

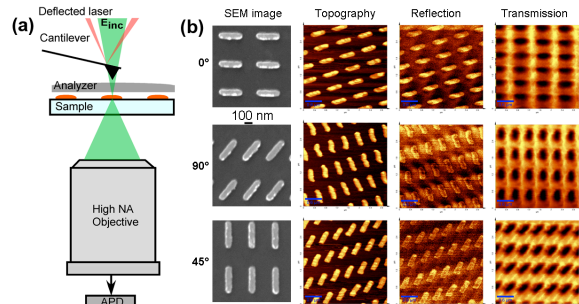


Figure 5: NSOM imaging in both reflection and transmission modes. (a) Commercial NSOM by Witec based on aperture cantilever-probes is used

to record topography and optical signal through a high numerical aperture (NA) objective coupled to an avalanche photodiode APD. (b) Resulting NSOM images in both modes. The sample used here is made of several arrays of nanorods that are rotated from each other from 0 degree (top) up to 90 degrees (bottom).

This field is of great interest in the understanding of light-matter interactions, and therefore in the development of new photonic components, new sensing methods using surface plasmon or localized plasmon, or in nanolithography [53][54] to mention a few.

B. NSOM with fluorescence detection

In NSOM applications using fluorescence contrast [44][45][55-63], the primary NSOM configuration is the aperture probe with fluorescent measurement in far field in transmission. Many applications have been shown on this topic, particularly as the fluorescence is easy to interpret compared to resonant detection as well. The large development of fluorescent molecules as markers for biological samples reinforced the wealth of information that can be obtained from biological systems. We illustrate this domain by some of the authors work on NSOM imaging with single molecule detection (see Fig. 6) [55][57].

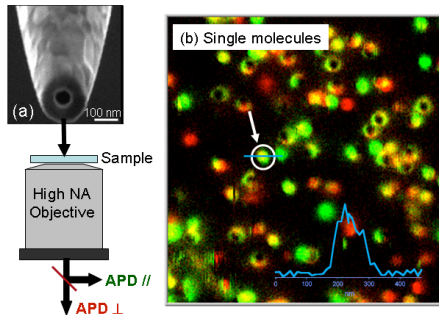


Figure 6: Aperture probe NSOM configuration on single molecules. (a) SEM image of an aperture fiber-based probe. This probe illuminates locally the single molecules sample. The fluorescent signal is then collected through a high NA objective toward two cross-polarized avalanche photodiode (APD). (b) On this image of single molecules, the two APD signals are superimposed, where each color corresponds to a polarization state of the molecules.

Compared to confocal microscopy fluorescence NSOM allows to inspect crowded samples. Moreover the illumination through an aperture gives automatic spatial alignment for any wavelength, which facilitates multicolor colocalization studies. Finally the sub-wavelength aperture allows to explore faster dynamics in fluorescence correlation studies.

C. Nanoantennas to serve near field microscopy: e-NSOM

1) Definition of metallic nanoantennas

Nanoantennas (also called optical antennas) have been, in the past 10 years, the focus of numerous investigations (see [64-67] and references therein) because of their optical properties, i.e. field enhancement and confinement. Nanoantennas are structures that permit to couple propagative waves into evanescent waves and vice versa and therefore have a promising career as intermediate between optical devices and

optical fields. Their applications span different fields such as, nanoscale imaging and spectroscopy [68-73], light emitting devices [74-79], photovoltaic [80-82], or even microfluidics [83].

Our interest in this paper is nanoantennas to serve NSOM. Some work report on the use of single nanoantennas by grafting them on NSOM probes [84-95].

2) Enhanced NSOM (e-NSOM)

What we call here enhanced NSOM (or e-NSOM) is NSOM with a new generation of probes. Introduced by Frey in 2002 [84][85], the basic idea is to combine the best of each existing NSOM probe to make a “smart” one. The main goal is to get a strong local optical field concentration, for the highest optical resolution, and potentially a simple fabrication process. For that, one will need to use nanoantennas, optimized in shape, size and metal for operation at a given wavelength.

Several solutions have been proposed and are illustrated Fig. 7. Fig. 7(a) shows a monopole nanoantenna positioned at the end facet of an aperture probe just at the edge of the aperture. This configuration, also called “tip-on-aperture” configuration by Frey *et al.* [85], was well-studied by Taminiou *et al.* 2007 [92][93]. They demonstrated a resolution as low as 25 nm on single molecules. Fig. 4(b) represents an apertureless probe with an attached gold nanoparticle, carried out in the group of Sandoghdar [94] and in the group of Novotny [95]. They demonstrated that the spectral properties of a nanoantenna can be used as an alternative for an increased optical contrast in comparison with regular apertureless probe. Farahani *et al.* [87] structured a nano-bowtie at the end face of a microcantilever tip, and demonstrate the photoluminescence enhancement of a single quantum dot due to the nanoantenna.

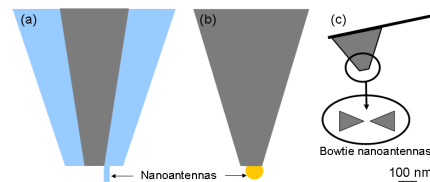


Figure 7: Various nanoantennas at NSOM probes apex. (a) Monopole nanoantenna at an aperture probe apex [84][92][93]. (b) Gold nanosphere at an apertureless fiber-based probe [86]. (c) Bowtie antennas at the end face a microcantilever tip [87].

The works presented here are examples that mark the renewal in NSOM measurements. A nice review can also be found in [64]. No doubt that progress still need to be made and that future ideas will emerge from these pioneering studies to achieve higher resolution, higher contrast, and faster response with the simplest NSOM probe. The new capabilities of NSOM have the potential to provide new insights on biology, in investigations on cell membranes for example.

IV. THE FUTURE FOR NSOM: BIOLOGY

The capability of studying cell membranes and their sub-domains is fundamental to understanding biological processes. However, the primary challenge comes from the dimensions that are involved in these membranes, typically in the order of several nanometers or tens of nanometers. High lateral

resolution is therefore required to access to the topology and information on the constituting membrane sub-domains. NSOM is one of the techniques that is already applied for these studies. More recently, the enhanced-NSOM, in the configuration described above and in [92], has been demonstrated by M. Garcia-Parajo *et al.* in imaging individual receptors and nanoclusters in the immune system [96-99]. This capability permits separation of individual proteins from nanoclusters and a better quantification of the degree of clustering. This is an example illustrating the potential for enhanced-NSOM in biological imaging. As improvements are still ongoing for nanoantenna fabrication and their optical optimization, enhanced-NSOM is expected to achieve 10 nm optical resolution, essential in numerous domains like biological imaging.

In conclusion, the recent advancements in NSOM, with smart probes based on nanoantennas, is poised to become an important characterization tool in the future of instrumentation.

ACKNOWLEDGEMENT

A. L. Lereu and Ph. Dumas want to acknowledge the program « Interface physique, biologie et chimie: soutien à la prise de risque » from the CNRS and the C Nano PACA program for their financial supports. A. Passian et al would like to acknowledge the Laboratory Directed Research and Development Program of ORNL. ORNL is managed by UT-Battelle, LLC, for the US DOE under contract DE-AC05-00OR22725.

REFERENCES

Another suggested ref:

Lukas Novotny, *The history of near-field optics*, Progress in Optics 50, E. Wolf (ed.), 137-184, Elsevier, Amsterdam.

- [1] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. Wolf Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, *Science* 313, 1642 (2006).
- [2] M. J Rust, M. Bates, and X. Zhuang, *Nature Methods* 3, 793 (2006).
- [3] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, and S. W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97, 8206 (2000).
- [4] M. G. L. Gustafsson, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 13081 (2005).
- [5] E. H. Synge, "A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 6, 356 (1928).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic force microscope," *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- [8] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, "Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$," *Appl. Phys. Lett.* 44, 651 (1984).
- [9] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, and A. Murray, "Development of a 500Å spatial resolution light microscope," *Ultramicroscopy* 13, 227 (1984).
- [10] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, "New form of scanning optical microscopy," *Phys. Rev. B* 39, 767 (1989).
- [11] D. W. Pohl, and L. Novotny, "Near-field optics: Light for the world of nano," *J. of Vac. Sci. and Tech. B* 12, 1441 (1994).
- [12] N. F. van Hulst, and M. H. P. Moers, "Biological Applications of Near-field Optical Microscopy," *IEEE engineering in Medicine and Biology* 15, 51 (1996).
- [13] R. C. Dunn, "Near-field scanning optical microscopy," *Chem. Rev.* 99, 2891 (1999).
- [14] B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. F. Martin, and D. W. Pohl, "Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications," *J. of chem. phys.* 112, 7761 (2000).
- [15] S. Kawata, M. Ohtsu, and M. Irie, "Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons," (Springer, 2001).
- [16] M. De Serio, R. Zenobi, and V. Deckert, "Looking at the nanoscale: scanning near-field optical microscopy," *Trends in Analytical Chemistry* 22, 71 (2003).
- [17] M. Ohtsu, and K. Kobayashi, "Optical Near Fields: Introduction to classical and quantum theories of electromagnetic phenomena at the nanoscale," (Springer 2004).
- [18] G. P. Wiederrecht, "Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28, 3 (2004).
- [19] A. Rasmussen, and V. Deckert, "New dimension in nano-imaging: breaking through the diffraction limit with scanning near-field optical microscopy," *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 165 (2005).
- [20] C. Girard, and E. Dujardin, "Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 8, S73 (2006).
- [21] C. Girard, "Near fields in nanostructures," *Rep. Prog. Phys.* 68, 1883 (2005).
- [22] W. Shi-fa, "Review of near field microscopy," *Front. Phys. China* 3, 263 (2006).
- [23] E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2484 (1992).
- [24] A. G. T. Ruiten, K. O. van der Werf, J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo, W. H. J. Rensen, and N. F. van Hulst, "Tuning fork shear-force feedback," *Ultramicroscopy* 71, 149 (1998).
- [25] M. Antognozzi, M. D. Szczelkun, A. N. Round, and M. J. Miles, "Comparison between shear force and tapping mode AFM – High resolution imaging of DNA," *Sinle mol.* 3, 105 (2002).
- [26] G. C. Wetsel, R. H. Farahi, C. J. K. Richardson, and J. B. Spicer, "Approach interactions of scanned probes in dynamic pecking mode," *Appl. Phys. Lett.* 79, 2657 (2001).
- [27] K. Lieberman and A. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1335 (1993).
- [28] M. Garcia-Parajo, E. Cambil and Y. Chert, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1498 (1994).
- [29] B. A. F. Puygranier, P. Dawson, *Ultramicroscopy* 85, 235 (2000).
- [30] M. Ohtsu, *Optoelectron.-Devices Technol.* 10, 147 (1995).
- [31] G. A. Valaskovic, M. Holton, G. H. Morrison, *Appl. Optics* 34, 1215 (1995).
- [32] B. I. Yakobson, M. A. Paesler, *Ultramicroscopy* 57, 241 (1995).
- [33] M. Garcia-Parajo, T. Tate, and Y. Chen, "Gold-coated parabolic tapers for scanning near field optical microscopy: fabrication and optimisation," *Ultramicroscopy* 61, 155 (1995).
- [34] J. A. Veerman, A. M. Otter, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, "High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling," *Appl. Phys. Lett.* 72, 3115 (1998).
- [35] P. Burgos, Z. Lu, A. Ianoul, C. Hnatovsky, M. L. Viriot, L. J. Johnston, and R. S. Taylor, "Near-field scanning optical microscopy probes: a comparison of pulled and double-etched bent NSOM probes for fluorescence imaging of biological samples," *J. Microsc.* 211, 37 (2003).
- [36] M. Fujihira, H. Monobe, H. Muramatsu, and T. Ataka, "Scanning near-field fluorescence microscopy and nanoscopic fluorescence spectroscopy in combination with a non-contact scanning force microscope," *Chem. Lett.* 23, 657 (1994).
- [37] K. Lieberman, N. Ben-Ami, A. Lewis, "A fully integrated near-field optical, far-field optical, and normal-force scanned probe microscope," *Rev. Sci. Instrum.* 67, 3567 (1996).
- [38] C. E. Talley, G. A. Cooksey, and R. C. Dunn, "High resolution fluorescence imaging with cantilevered near-field fiber optic probes," *Appl. Phys. Lett.* 69, 3809 (1996).
- [39] C. Höppener, R. Beams, and L. Novotny, "Background suppression in near-field optical imaging," *Nano Lett.* 9, 903 (2009).

- [40] A. Passian, R. H. Ritchie, A. L. Lereu, T. Thundat, and T. L. Ferrell, "Curvature effects in surface plasmon dispersion and coupling," *Phys. Rev. B* 71, 115425 (2005).
- [41] A. Passian, A. L. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, and T. Thundat, T. L. Ferrell, "Imaging standing surface plasmons by photon tunneling," *Phys. Rev. B* 71, 165418 (2005).
- [42] A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, "Photon tunneling via surface plasmon coupling," *Appl. Phys. Lett.* 85, 3420 (2004).
- [43] A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, P. G. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, "Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy" *Ultramicroscopy* 100, 429 (2004).
- [44] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, N. F. van Hulst, "Individual gold dimers investigated by far and near-field imaging," *J. of Microscopy* 229, 254 (2008).
- [45] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, A. Passian, R. Quidant, M. Garcia-Parajo, N. F. van Hulst, "Probing the local field of nanoantennas using single particle luminescence," *J. of Physics D* 100, 052038 (2008).
- [46] K. Imura and H. Okamoto, "Reciprocity in scanning nearfield optical microscopy: illumination and collection modes of transmission measurements," *Opt. Lett.* 31, 1474 (2006).
- [47] N. M. Mojarad, G. Zumofen, V. Sandoghdar, and M. Agio, "Metal nanoparticles in strongly confined beams: transmission, reaction, and absorption," *JEOS* 4, 09014 (2009).
- [48] S. Foteinopoulou, J. P. Vigneron, and C. Vandenberg, "Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures," *Opt. Exp.* 15, 4253 (2007).
- [49] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant, "Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas," *Phys. Rev. Lett.* 101, 116805 (2008).
- [50] A. Passian, S. Koucheckian, S. Yakubovich and T. Thundat, "Properties of index transforms in modeling of nanostructures and plasmonic systems," *Journal of Mathematical Physics* 51, 023518 (2010).
- [51] E. Kretschmann, "The Determination of the Optical Constants of Metals by Excitation of Surface Plasmons," *Z. Phys.* 241, 313 (1971).
- [52] A. L. Lereu, R. H. Farahi, A. Passian, Ph. Dumas, L. Tetard, and T. Thundat, Submitted to *Ultramicroscopy* (2011).
- [53] K. V. Sreekanth, V. M. Murukeshan, "Large-area maskless surface plasmon interference for one- and two-dimensional periodic nanoscale feature patterning," *JOSA A* 27, 95 (2010).
- [54] K. V. Sreekanth, V. M. Murukeshan, "Single-exposure maskless plasmonic lithography for patterning of periodic nanoscale grating features," *J of micro-nanolithography MEMS and MOEMS* 9, 023007 (2010).
- [55] J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, "Single molecule mapping of the optical field distribution of probes for near-field microscopy," *J. Microsc.* 194, 477 (1999).
- [56] J. Enderlein, "Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture," *Opt. Lett.* 25, 634 (2000).
- [57] H. Gersen, M. F. Garcia-parajo, L. Novotny, J. A. Veerman, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, "Influencing the angular emission of a single molecule" *Phys. Rev. Lett.* 85, 5312 (2000).
- [58] T. J. Yang, G. A. Lessard, and S. R. Quake, "An apertureless near-field microscope for fluorescence imaging," *Appl. Phys. Lett.* 76, 378 (2000).
- [59] J. Wenger, P-F. Lenne, E. Popov, H. Rigneault, J. Dintinger, and T. W. Ebbesen, "Single molecule fluorescence in rectangular nano-aperture," *Opt. Exp.* 13, 7035 (2005).
- [60] M. F. Garcia-Parajo, M. Koopman, M. E. M.P.H. van Dijk, V. Subramaniam, N. F. van Hulst, "Photodynamical behaviour of the red fluorescent protein DsRed: a single molecule study," *P. Natl. Acad. Sci. USA* 98, 14392 (2001).
- [61] J. Hernando, P. de Witte, E.M.H.P. van Dijk, A. Rowan, R. Nolte, M.F. Garcia-Parajo, N.F. van Hulst, "Investigation of Perylene Photonic nanowires by combined single molecule fluorescence and atomic force microscopy," *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 4045 (2004).
- [62] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, M. F. Garcia-Parajo, N. F. van Hulst, "Memory in single emitter fluorescence blinking reveals the dynamic character of nanoscale charge tunneling," *J. Phys. Chem. C* 112, 3417 (2008).
- [63] R. A. L. Vallée, N. Tomczak, G.J. Vancso, L. Kuipers and N.F. van Hulst, "Fluorescence lifetime fluctuations of single molecules probe local density fluctuations in disordered media," *J. Chem. Phys.* 122, 114704 (2005).
- [64] P. Bharadwaj, B. Deutsch and L. Novotny, "Optical antennas," *Advances in Optics and Photonics* 1, 438 (2009).
- [65] W. Zhao and J. M. Karp, "Nanoantennas heat up," *Nature Mat.* 8, 453 (2006).
- [66] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics* (Cambridge Univ. Press, (2006).
- [67] P. Mühlischlegel, H. -J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, "Resonant optical antennas," *Science* 308, 1607 (2005).
- [68] L. Novotny and S. J. Stranick, "Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes," *Annu. Rev. Phys. Chem.* 57, 303 (2006).
- [69] L. Novotny, "Effective wavelength scaling for optical antennas," *Phys. Rev. Lett.* 98, 266802 (2007).
- [70] A. Hartschuh, M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Tip enhanced optical spectroscopy," *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 362, 807 (2003).
- [71] A. Hartschuh, "Tip-enhanced near-field optical microscopy," *Angew. Chem., Int. Ed.* 47, 8178 (2008).
- [72] E. Bailo and V. Deckert, "Tip-enhanced Raman scattering," *Chem. Soc. Rev.* 37, 921 (2008).
- [73] E. Fort and S. Gréssillon, "Surface enhanced fluorescence," *J. Phys. D* 41, 013001 (2008).
- [74] S. Wedge, J. A. E. Wasey, and W. L. Barnes, "Coupled surface plasmonpolariton mediated photoluminescence from a top-emitting organic lightemitting structure," *Appl. Phys. Lett.* 85, 182 (2004).
- [75] C. Liu, V. Kamaev, and Z. V. Vardenya, "Efficiency enhancement of an organic light-emitting diode with a cathode forming two-dimensional periodic hole array," *Appl. Phys. Lett.* 86, 143501 (2005).
- [76] E. Ozbay, "Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science* 311, 189 (2006).
- [77] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, and M. A. Green, "Enhanced emission from Si-based light emitting diodes using surface plasmons," *Appl. Phys. Lett.* 88, 161102 (2006).
- [78] J. Sun, J. Khurgin, and R. Soref, "Plasmonic light-emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays," *J. Opt. Soc. Am. B* 25, 1748 (2008).
- [79] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, "Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects," *Science* 315, 1686 (2007).
- [80] R. Corkish, M. A. Green, and T. Puzzer, "Solar energy collection by antennas," *Sol. Energy* 73, 395 (2002).
- [81] P. J. Burke, S. Li, and Z. Yu, "Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance," *IEEE Trans. Nanotech.* 5, 314 (2006).
- [82] K. Kempa, J. Rybczynski, Z. Huang, K. Gregorczyk, A. Vidan, B. Kimball, et al, "Carbon nanotubes as optical antennae," *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 19, 421 (2007).
- [83] A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Nonradiative surface plasmon assisted microscale Marangoni forces," *Phys. Rev. E* 73, 066311 (2006).
- [84] H. G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele, and R. Guckenberger, "Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe," *Appl. Phys. Lett.* 81, 5030 (2002).
- [85] H. G. Frey, S. Witt, K. Felderer, and R. Guckenberger, "High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip," *Phys. Rev. Lett.* 93, 200801 (2004).
- [86] T. Kalkbrenner, U. Håkanson, A. Schädle, S. Burger, C. Henkel, and V. Sandoghdar, "Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna," *Phys. Rev. Lett.* 95, 200801 (2005).

- [87] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H. -J. Eisler, and B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna: A tunable superemitter," *Phys. Rev. Lett.* 95, 017402 (2005).
- [88] R. Eckert, J. M. Freyland, H. Gersen, H. Heinzelmann, G. Schurmann, W. Noell, et al, "Near-field fluorescence imaging with 32nm resolution based on microfabricated cantilevered probes," *Appl. Phys. Lett.* 77, 3695 (2000).
- [89] B. Deutsch, R. Hillenbrand, and L. Novotny, "Near-field amplitude and phase recovery using phase-shifting interferometry," *Opt. Express* 16, 494 (2008).
- [90] M. Wenzel, T. Härtling, P. Olk, S. C. Kehr, S. Grafström, S. Winnerl, et al, "Gold nanoparticle tips for optical field confinement in infrared scattering near-field optical microscopy," *Opt. Express* 16, 12302 (2008).
- [91] R. Vogelgesang, J. Dorfmueller, R. Esteban, R. T. Weitz, A. Dmitriev, and K. Kern, "Plasmonic nanostructures in aperture-less scanning near-field optical microscopy (aSNOM)," *Phys. Status Solidi B* 245, 2255 (2008).
- [92] T. H. Taminiau, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, " $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence," *Nano Lett.* 7, 28 (2007).
- [93] T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst, "Optical antennas direct single molecule emission," *Nature Photon.* 2, 234 (2008).
- [94] H. Eghlidi, K. Geol Lee, X-W. Chen, S. Gotzinger, and V. Sandoghdar, "Resolution and Enhancement in Nanoantenna-Based Fluorescence Microscopy" *Nano Lett.* 9, 4007 (2009).
- [95] S. Palomba and L. Novotny, "Near-field imaging with a localized nonlinear light source," *Nanolett.* 9, 3801 (2009).
- [96] T. S. van Zanten, A. Cambi, M. F. Garcia-Parajo, "A nanometer scale optical view on the compartmentalization of cell membranes," *Biochimica et Biophysica Acta* 1798, 777 (2010).
- [97] M. F. Garcia-parajo, "Optical antennas focus in on biology," *Nature Photonics* 2, 201 (2008).
- [98] T. S. van Zanten, A. Cambi, M. Koopman, B. Joosten, C. G. Figdor, and M. F. Garcia-Parajo "Hotspots of GPI-anchored proteins and integrin nanoclusters function as nucleation sites for cell adhesion," *PNAS* 106, 18557 (2009).
- [99] B. I. de Bakker, A. Bodnár, E. M. H. P. van Dijk, G. Vámosi, S. Damjanovich, T. A. Waldmann, et al, "Nanometer-scale organization of the alpha subunits of the receptors for IL2 and IL15 in human T lymphoma cells," *J. of Cell Science* 121, 627 (2007).

Chapitre 5

Perspectives

Par ce mémoire, j'ai voulu montrer qu'on pouvait avoir un parcours 1- non-linéaire avec mobilités géographiques et/ou thématiques et 2- interdisciplinaire allant de la plasmonique à la biologie des plantes en passant par le développement de capteurs optiques sans perdre en cohérence mais en gagnant en ouverture d'esprit et en créativité. Ce mémoire tourne autour de l'exaltation et du confinement du champ optique ; de considérations fondamentales à une recherche plus appliquée.

Il se base donc sur l'utilisation bien ciblée de l'exaltation locale du champ électromagnétique. En effet, exploiter les ondes évanescentes est un moyen incontournable pour dépasser la limite de diffraction. Ce procédé d'exaltation localisée de champs électromagnétiques trouve son origine dans diverses nanostructures résonantes (plasmoniques ou non). On le retrouve donc à l'extrémité d'une pointe de microscope optique en champ proche, ou autour de nanostructures métalliques résonantes, comme les nanoantennes (ou antennes optiques), les méta-surfaces, ou encore dans des empilements 1D de couches minces optiques. On recherche ici le contrôle de la lumière dans des volumes les plus faibles possibles. Dans ce sens, je veux développer deux directions de recherche principales : 1- les exaltations optiques pour la microscopie de fluorescence en réflexion totale interne exaltée (section 5.1) et 2- la nanométrie des plantes (section 5.2). Dans les deux cas, la microscopie optique en champ proche est essentielle, donc en parallèle à ces deux activités, je souhaite construire une "plateforme de caractérisation en champ proche optique flexible et adaptable" que je mentionnerai en fin de ce chapitre.

5.1 La microscopie e-TIRFM

La microscopie de fluorescence par réflexion totale interne exaltée exploite les ondes évanescentes de façon encore plus optimisée par l'intermédiaire des empilements diélectriques résonants présentés au chapitre 3. Ce projet, en collaboration avec l'équipe

MDVA de l'IRIM à Montpellier et l'équipe RCMO, en est à ses débuts et je souhaite le poursuivre pour l'amener à maturation pour qu'un jour prochain, on puisse profiter de l'e-TIRFM pour l'imagerie des constituants des membranes cellulaires et leurs différents processus d'assemblage, de transport, d'adhésion....

Objectif 1 : Adapter et implémenter des empilements multi-diélectriques résonants optimisés pour améliorer le contraste optique en microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF). Le but est d'améliorer la sensibilité des microscopies multimodales basées sur du TIRF afin de mesurer la dynamique des constituants des membranes cellulaires et de leurs assemblages dans des cellules vivantes pour mieux comprendre certains processus biologiques.

Objectif 2 : Pousser le concept plus loin en allant vers une structuration 3D pour aller vers un genre de microscopie en champ proche sans pointe c'est-à-dire avec une résolution latérale et selon l'axe optique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Ce projet microscopie, mentionné dans le chapitre 3 sur les aspects planaires, est un développement dans la continuité de mes activités récentes. Par contre, par le côté nanostructuration 3D, je couple mes différents domaines d'expertise abordés dans les chapitres 2 à 4. Je souhaite aussi poursuivre ma compréhension des structures planaires résonantes en les regardant d'un point de vue plus physique qu'ingénierie des couches minces optiques. Pour cela, je veux étudier entre autre les différents modes et les possibles couplages entre structures à fort facteur de qualité (comme les exaltations géantes) avec des structures à facteur de qualité plus faible mais moins restrictives sur les conditions d'utilisation (plasmonique). Pour cela, j'ai démarré une collaboration avec l'équipe Athena.

Dans ce projet, la partie microscopie a des applications directes en virologie pour l'étude du bourgeonnement viral du virus HIV, celui de la grippe ou du COVID-19 par exemple. Observer et donc comprendre ce mécanisme pourrait permettre de limiter voire arrêter la prolifération du virus en stoppant sa migration des cellules contaminées vers les cellules saines. Ce projet est donc très motivant et exaltant pour moi avec un impact sociétal clair. Cependant, le côté plus fondamental est aussi très important car il permet de mieux comprendre et donc de mieux utiliser ces empilements pour les applications citées ou pour en envisager d'autres.

5.2 La nanométrie des plantes

Les plantes dans leur environnement naturel sont exposées à de nombreux stress abiotiques et biotiques, et leurs réponses à ces stress sont très complexes. Ce projet vise à élucider la réponse morphogénétique de la plante à l'échelle nanométrique lorsqu'elle est soumise à un stress mécanique macroscopique à son stade précoce de croissance [39, 40, 41]. Ce projet est réalisé en collaboration avec le CINaM à Marseille et l'ORNL aux EU.

Objectif 1 : Approfondir la relation entre la composition chimique, la structure et les propriétés mécaniques et optiques aux échelles nano- micro- et macro-métriques des parois végétales. Le but ici est de montrer l'apport de la nanométrie pour l'étude des parois cellulaires végétales.

Objectif 2 : Utiliser l'objectif 1 pour étudier les parois cellulaires végétales lorsque le bois est soumis à un stress mécanique extérieur. Cette étude est réalisée sur des échantillons de peuplier soumis à un stress abiotique (bois de réaction) et comparé à du peuplier exempts de stress (bois normal). Le but ici est de mieux comprendre la morphogénèse des plantes.

Objectif 3 : Fournir une rétroaction quantitative dans le contexte de la délignification afin d'améliorer les protocoles chimiques ou physico-chimiques réalisés pour éliminer efficacement la lignine (c-à-d. réduire le nombre d'étapes du protocole, le coût, etc.). Le but ici est de fournir un paramètre de surveillance macroscopique simple qui serait utilisé pour évaluer le degré de délignification.

Le premier objectif vise à mieux comprendre la relation entre la morphologie, la composition chimique et les propriétés physiques (mécanique et optique) des parois cellulaires des plantes aux échelles nano- micro- et macro-métriques des parois végétales (PCW-Plant cell walls). Des coupes de peuplier dans leur première année de croissance sont les objets de nos études. En effet, le peuplier, de part sa croissance rapide, sa vigueur et sa multiplication végétative, en font un candidat idéal pour le reboisement et constitue une ressource de biomasse ligneuse importante et non-nutritive. De nombreuses études sur le génotype, le phénotype, le clonage, ... en font aussi un candidat de choix avec de nombreuses données facilement accessibles.

Nous combinons études par microscopie à force atomique et microscopie / spectroscopie optique (Raman, FTIR, UV-autofluorescence et SNOM) pour essayer de mieux

comprendre le rôle des différents constituants du bois et notamment la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dans les différentes couches des parois cellulaires. Dans ce contexte, nous avons démarré une étude fondamentale sur les paramètres de nanoindentation (profondeur, vitesse, raideur de levier...) sur de tels échantillons pour mieux comprendre, interpréter et homogénéiser les études sur les propriétés nano-mécaniques déjà reportées mais controversées dans la communauté (thèse A. Normand). Ce premier objectif est très important et nous demande de développer des connaissances en biologie végétale et d'adapter les technologies basées sur les microscopies à balayage à des échantillons parfois très rugueux et de grandes tailles. Dans ce but nous développons aussi notre propre protocole de préparation des surfaces mieux adaptés aux microscopies à balayage.

Le deuxième objectif vise à comprendre les changements morphogénétiques des plantes, aux échelles nanométrique et microscopique, générés par l'application d'un stress mécanique macroscopique extérieur à la plante. Ce type de stress peut-être ressenti par la plante sous l'action du vent mais aussi pendant des changements climatiques, du stress hydrique... ou sous l'action humaine. Pour étudier de tels stress, certaines études consistent à imposer des vents continus sur leurs échantillons pendant des durées et/ou vitesses différentes. Dans notre cas, nous avons établi un protocole pour générer du bois de réaction en imposant des tensions variables sur des durées caractéristiques avec l'aide de l'ONF-Pépinière de Cadarache. Le bois de réaction ainsi formé est comparé au bois normal (sans contrainte) issu de la même souche de peuplier.

En plus d'avoir un objectif fondamental pour mieux comprendre notre environnement et donc mieux l'appréhender pour le protéger, l'un des objectifs sociétal est de développer une méthode de rétroaction quantitative pour améliorer les protocoles chimiques ou physico-chimiques de délignification [39, 40] i.e. éliminer efficacement la lignine par la réduction du nombre d'étapes dans les protocoles et donc les coûts environnementaux, énergétiques et financiers. Notre objectif ultime est de fournir un paramètre de surveillance macroscopique simple qui serait utilisé pour évaluer le degré de délignification.

Ce projet dans son ensemble me motive particulièrement car il combine 1- des questions fondamentales et sociétales de grande envergure, puisqu'il touche notre environnement et donc notre santé mais aussi les problèmes alimentaires ou énergétiques mondiaux, et 2- la nanométrie ; expertise scientifique que j'ai acquise tout au long

de mon parcours.

5.3 Vers une plateforme de champ proche optique flexible

Je vous ai résumé les diverses études que j'ai eu l'occasion de réaliser en champ proche optique dans le chapitre 4. Le dernier aspect que je souhaite mentionner dans mon projet scientifique est de combiner toute cette expérience dans une plateforme. Je souhaite en effet développer une plateforme de microscopie en champ proche optique flexible pour trois raisons principales : 1- être adaptable à différents types d'échantillons inorganiques et organiques, 2- être utilisable sous différents modes d'utilisation (mode imagerie ou mode spectroscopique en réflexion, transmission et/ou diffusion...) et 3- aller d'une microscopie de surface vers une microscopie sub-surface.

Comme je l'ai décrit dans mes articles de revue sur le SNOM [25, 26], pour les deux premiers points, la configuration et le type de pointe est à choisir en fonction de l'échantillon et du signal à enregistrer. Pour le troisième point, il faut noter que l'imagerie sub-surface en microscopie à balayage se limite aux systèmes utilisant des microleviers comme les pointes SNOM et non des fibres optiques étirées. En effet, le principe de l'imagerie sub-surface en SNOM est basé sur la démodulation à des harmoniques supérieures ou combinées du microlevier [203] pour sonder optiquement et en profondeur l'échantillon. Les profondeurs atteintes sont généralement de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'imagerie sub-surface en AFM (i.e. MSAFM pour mode-synthesized AFM [38, 40]) utilise un mode AFM multi-fréquentiel pour sonder la structure et/ou les propriétés chimiques d'un échantillon. Cette technique combine une modulation (optique, acoustique, mécanique...) extérieure au niveau de l'échantillon et une démodulation à des fréquences résultant de combinaisons linéaires d'harmoniques du levier avec celles de l'échantillon. Chaque combinaison est plus ou moins sensible à un plan en profondeur. Le problème principal de ces techniques reste le manque de calibration en profondeur, mais j'aimerais, à long terme, développer un tel nanoscope pour réaliser un système de nano-tomographie en 3 dimensions.

Pour conclure, je tiens à finir ce mémoire en précisant que ces perspectives (non-exhaustives) plutôt interdisciplinaires, sont le fruit de collaborations établies tout au long de mon parcours professionnel et personnel avec des personnes aux qualités humaines et scientifiques exceptionnelles et auprès desquelles j'apprends tous les jours. J'espère que la réciprocité est vraie ! C'est bien là l'intérêt de l'interdisciplinarité, on essaie de se comprendre avec nos langages respectifs car comme je le mentionne dans

la citation de Voltaire en début de mémoire *“Chaque science, chaque étude, a son jargon inintelligible, qui semble n’être inventé que pour défendre les approches.”* Dans l’interdisciplinarité, personne n’est compétent en tout, il faut alors des qualités humaines pour se remettre en question et pouvoir interagir ensemble.

Chapitre 6

Curriculum vitae

Aude L. LEREU

Mariée, 1 enfant	Institut Fresnel
Née le 31/07/1977	CNRS AMU ECM UMR 7249
Nationalité : française	13397 Marseille Cedex 09
+33-(0)6 30 30 89 39	+33 (0)4 84 52 92 05
aude.lereu@fresnel.fr	ResearcherID : P-6414-2016
http://audelereu.wixsite.com/perso	ORCID :0000-0001-7390-7832

6.1 Domaines d'expertises

Etudes des résonances optiques et des ondes de surface dans les couches minces, métalliques ou diélectriques, uniformes ou nano-structurées, pour le contrôle de la lumière par la lumière, le développement de capteurs ou de systèmes d'imagerie. Microscopie en champ proche optique (PSTM/ NSOM), microscopie à sonde locale

6.2 Formation

2002-2005	Thèse de doctorat en Physique, Laboratoire de Physique - Univ. de Bourgogne en co-tutelle avec le Laboratoire National d'Oak Ridge, Tennessee, EU, obtenue avec mention très honorable <i>"Couplages assistés par plasmons de surface"</i>
2001-2002	DESS Nanotechnologie, Laboratoire de Physique - Univ. de Bourgogne avec stage au Laboratoire National d'Oak Ridge, Tennessee, EU, obtenue avec mention bien <i>"Diffraction by an optical grating resulting from the interference between two surface plasmons"</i>

6.3 Expériences professionnelles

2020-Présent	Chargée de recherche CNRS, Equipe RCMO, Institut Fresnel, 13397, Marseille
2018-Présent	Chercheuse invitée au Dept PIV, CINaM - Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille
2013-2020	Chargée de recherche CNRS, Equipe CONCEPT, Institut Fresnel, 13397, Marseille
2009-2012	Chargée de recherche CNRS, Dpt Sources et sondes ponctuelles, CINaM - Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille
2008-2009	Ingénieure de recherche CNRS, Equipe Optique de Champ Proche, Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon
2007-2008	Post-doctorante CNRS, Equipe RCMO, Institut Fresnel, 13397, Marseille
Depuis 2007	Chercheuse invitée au Nanoscale Science and Devices Group, ORNL - Laboratoire National d'Oak Ridge, Oak Ridge, TN, EU
2005-2007	Post-doctorante, Molecular Nanophotonics Group, ICFO - Institut de Ciències Fotòniques, Castelldefels, Espagne
2005-2007	Chercheuse invitée au NanoBioEngineering Laboratory, Parc scientifique de Barcelone, Espagne
2002-2005	Assistante chercheur au Nanoscale Science and Devices Group, ORNL - Laboratoire National d'Oak Ridge, Oak Ridge, TN, EU

6.4 Encadrements

6.4.1 Doctorats

Encadrement de sept thèses de doctorat dont quatre en tant que co-directrice.

1. Development of enhanced TIRF microscopy to study the dynamics of viral assembly at the single molecule level

Anita Mouttou - 2019-2022 - Projet CNRS 80 | PRIME 2019

Directeurs : Aude L. Lereu (50%) et Cyril Favard (50%).

2. Etude des propriétés mécaniques, structurales et chimiques de la paroi cellulaire du peuplier à l'échelle nanométrique

Aubin Normand - 2018-2021 - Contrat AMIDEX Emergence et innovation 2017

Directrices : Aude L. Lereu (50%) et Anne Charrier (50%).

3. Conception et qualification d'un nez optique

Dikai Niu - 2017-2020 - Bourse du groupe PSA Peugeot Citroen 2017

Directrices : Aude L. Lereu (50%) et Myriam Zerrad (50%).

4. Microscopies à sondes locales pour le Photovoltaïque organique

Roland Roche - 2010-2014 - Bourse président Université Aix-Marseille

Directeurs : Aude L. Lereu (50%) et Philippe Dumas (50%).

5. Etude et manipulation de modes résonants en champ proche optique

Damien Brissinger - 2006-2010 - Bourse Ecole doctorale

Directeurs : L. Salomon (50%) et F. De Fornel (50%).

Encadrement sur la partie des plasmons de surface enterrés de 2008 à 2009 (expérimental et rédaction).

6. Collectivity and energy transfer in few-molecule systems

G. Sanchez-Mosteiro - 2004-2008 - Projet Européen

Directeurs : N. van Hulst et M. Garcia-Parajo

Encadrement sur la partie réseaux de nanoantennes d'or en microscopie de fluorescence de 2005 à 2007 (échantillon, expérimental et rédaction).

7. Surface plasmon enhanced heating of Au nanoparticles : A Plasmonic Optical Switch

P. Evans - 2002-2007 - Projet DARPA - Directeur : T. Ferrell

Encadrement sur la partie thermoplasmonique sur nanoantennes de 2004 à 2006 (échantillon et expérimental).

6.4.2 Stagiaires

Encadrement de stagiaires d'IUT à Master dont les derniers :

Résonances plasmoniques et diélectriques

Guangyi Tang - Ecole centrale de Marseille - Alternance recherche - 2019-2020

Direction avec Guillaume Demesy (MCF)

Détermination des indices optiques de couches minces de verres nanostructurés

Abir Ababou - Univ. Sidi des Abbès - 2019.

6.5 Financements

2019-2020 Subvention Région PACA Volet Plateforme (PI) - 121k€

Montant total du projet 242k€

2019-2022 Projet CNRS 80 | PRIME - 2019 (co-PI) - 110k€

- 2019-2021 Projet International de Coopération Scientifique (PICS) CNRS (PI) - 18k€
2018-2021 Foundation AMIDEX Aix-Marseille University (Co-PI) - 180k€
2017-2020 Private funding from the PSA group (Co-PI) - 210k€
2017-2018 ATP Fresnel Institute (PI) - 15k€
2017-2018 Interdisciplinarity mission of the CNRS (Co-PI) - 20k€
2013 PACA Region Volet exploratoire (PI) - 24k€
2010 CNRS "Interface Physique Chimie Biologie : prise de risque" (PI) - 50k€
2009 C'Nano PACA Network (PI)- 20k€
2009 ATP CINaM (PI) - 13k€
2011-2018 5 visiting professorships for Dr. A. Passian (PI) - 22k€

6.6 Expertises et activités d'intérêts collectifs

6.6.1 Management de la recherche

- 2016-2021 Membre élu au comité national du CNRS - CoNRS Section 08
Déc. 2020 2 Jury de Thèse comme examinatrice (à l'Institut Fresnel et à l'Institut des nanotechnologies de Lyon)
2017 Jury de recrutement CNU de l'Institut des nanotechnologies de Lyon
2016 Jury de recrutement CNU d'Aix-Marseille Université

6.6.2 Responsabilités institutionnelles

- 2017-2022 Membre nommé au conseil du laboratoire de l'Institut Fresnel
2014-2017 Responsable du thème Nanophotonique pour le réseau C'Nano PACA
2012-2013 Membre élu au conseil de centre du CINaM
2011-2012 Expert for the attribution of research allowances for the city of Marseille
2013-Now Membre du réseau national Optique et photonique (ROP)

6.6.3 Commissions et expertises

- 03/2020 Rapporteur nommé par AMU pour une expertise d'appel à projet Post-doc
Cadre d'un projet Idex de l'Université de Strasbourg
01/2020 Expertise pour the Natural Sciences and Engineering Research Council of
Canada - Programme de subventions à la découverte
11/2016 Expert pour le Haut Conseil de l'évaluation de la recherche et de

l'enseignement (HCERES) du laboratoire Charles Delaunay - Troyes
2011-2012 Reviewer pour l'Agence National de la Recherche
2012 Reviewer pour le département d'innovation, recherche, économie et
tourisme de la région Basse-Normandie pour le dispositif Emergence 2012
2005-Now Reviewer pour Optics Express, Applied physics letter, J. of Applied
Physics, JOSA, Nature Photonics, Applied Optics and Optics letters

6.7 Diffusion de la culture scientifique

6.7.1 Organisation de conférences

5. Depuis 2019 Membre du program committee au SPIE Optics+Photonics -
Session Active Photonic Platform XI
4. 2019 Session chair of the session "Photonics with Atomically Thin Materials I"
on August, 13th 2019 at SPIE Optics+Photonics - Session Active Photonic
Platform XI
3. 2014-2018 Comité d'organisation des sessions "Nanophotonic" pour les
Journées Scientifiques de Porquerolles - C'Nano PACA (3 jours/y). (Invitations
des keynotes et orateurs, sélection des abstracts et organisation locale sur site
avec attribution des prix).
2. 2014 Comité d'organisation du MRS Symposium : Advances in Nanoscale
Subsurface, Chemical and Time-Resolved Studies of Soft Matter du MRS falls
2014 à Boston Nov. 30th-Dec. 5th, 2014.
1. Juillet 2012 Organisation des journées du laboratoire du CINaM

6.7.2 Vulgarisation et interview

11. 2020 Ambassadrice de l'opération "la Science taille XX Elles" à Marseille.
10. January 2019 : Portrait femmes de science proposé par l'Institut Carnot STAR
Marseille (www.institutcarnotstar.com)
9. April 4, 2018 : Speed dating avec les élèves de 4 et 3ième au collège Alexandre
Dumas 13014 Marseille pour promouvoir les métiers scientifiques auprès des
jeunes (Organisatrice Mme Asmae Loutfi)

8. June 18, 2018 : Speed-searching young women in Physics, espace Pouillon du site de Saint-Charles de la faculté des Sciences (Special event "women in science" in Marseille)
7. September 13, 2018 : Ecole Centrale Marseille organise une journée de sensibilisation de ses élèves-ingénieurs à la Recherche scientifique, ses structures et ses problématiques (informer les élèves sur les "Parcours Recherche" qui débutent désormais en 1ère année du Coursus Ingénieur.)
6. Depuis 2016 : Une visite du laboratoire par an pour des étudiants (2 groupes d'une dizaine) en préparation à l'Agrégation de Physique dans le cadre de leur formation anglais
5. 2017 : Film intitulé "Coloring without dyes but using nanostructures", pour la diffusion en collège/ lycée pour susciter l'intérêt des sciences chez les élèves avec déjà quatre interventions et débats dans les établissements
4. 2014 : Entretien portrait "Young researchers" dans le cadre du C'Nano PACA pour promouvoir la position des jeunes (et des femmes) chercheurs (239 vues)
3. 2011-2014 : Movie between art and sciences screened for inauguration of IMERA new building in Marseille 2012, during the biennial arts-sciences meeting in Grenoble 2011, and for the closing night of the scientific film festival 2014.
<https://www.youtube.com/watch?v=RrvSmLsHJ8A>
2. 2007 : Interview for the Generalitat de Catalunya, Portrait of a young foreign researcher
1. 2004 : Interview for the Tennessee Research and Creative Exchange, "Getting Under the Skin"

6.8 Production scientifique

38 publications dans des revues à comités de lecture, 10 actes dans des conférences internationales, 3 chapitres de livre, 1 brevet et 1 DI, 79 conférences (56 internationales et 23 nationales) dont 42 oraux (14 invitées) et 37 affiches et 22 séminaires importants ou invités.

6.8.1 Articles publiés dans des revues à comité de lecture

38. **Excitation of Bloch Surface Waves in Zero-Admittance Multilayers for High-Sensitivity Sensor Applications**
D. Niu, M. Zerrad, A. L. Lereu, A. Moreau, J. Lumeau, J. A. Zapien, A. Passian, V. Aubry and C. Amra, PRA 13, 054064 (2020).
37. **Nanomechanics of in situ native carbohydrate storage granules for enhancing starch quality and lignocellulosic biomass production**
A. L. Lereu, R. H. Farahi, A. M. Charrier, U. C. Kalluri, B. H. Davison and A. Passian, ACS Omega 5, 2594 (2020).
36. **Sensitivity of resonance properties of all-dielectric multilayers driven by statistical fluctuations**
A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Niu, V. Aubry, A. Passian and C. Amra, Opt. Express 27, 30654 (2019).
35. **Nanometrology of biomass for bioenergy : the role of atomic force microscopy and spectroscopy in plant cell characterization**
A. Charrier, A. L. Lereu, R. H. Farahi, B. H. Davison and A. Passian, Front. Energy Res. 6, doi : 10.3389/fenrg.2018.00011 (2018).
34. **Energy density engineering via zero-admittance domains in all-dielectric stratified materials**
C. Amra, M. Zerrad, F. Lemarchand, A. L. Lereu, A. Passian, J. A. Zapien, and M. Lequime, Phys. Rev. A 97, 023819 (2018).
33. **Surface plasmons and Bloch surface waves : towards optimized ultra-sensitive optical sensors**
A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Passian and C. Amra, Appl. Phys. Lett. 111, 011107 (2017).
32. **Bandwidths limitations of giant optical field enhancements in dielectric multi-layers**
M. Zerrad, A. L. Lereu, C. Ndiaye, F. Lemarchand and C. Amra, Opt. Express 25, 14883 (2017).

31. **Plasticity, elasticity, and adhesion energy of plant cell walls : nanometrology of lignin loss using atomic force microscopy**
R. H. Farahi, A. Charrier, A. Tolbert, A. L. Lereu, A. Ragauskas, B. H. Davison and A. Passian, *Sci. Report* 7, 152 (2017).
30. **Optical properties and plasmonic response of silver-gallium nanostructures**
A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Zerrad, M. Yazdanpanah and A. Passian, *J. Appl. Phys.* 117, 063110 (2015).
29. **Scattering losses in multi-dielectric structures designed for giant optical field enhancement**
A. L. Lereu, M. Zerrad, C. Ndiaye, F. Lemarchand and C. Amra, *Appl. Opt.* 53, A412 (2014).
28. **Giant optical field enhancement in multi-dielectric stacks by photon scanning tunneling microscopy**
C. Ndiaye, M. Zerrad, A. L. Lereu, R. Roche, Ph. Dumas, F. Lemarchand, and C. Amra, *Appl. Phys. Lett.* 103, 131102 (2013).
27. **Plasmon assisted thermal modulation in nanoparticles**
A. L. Lereu, R. H. Farahi, L. Tetard, S. Enoch, T. Thundat and A. Passian, *Optics Express* 21, 12145 (2013).
26. **Spectroscopy and imaging of arrays of nanorods toward nanopolarimetry**
A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, L. Abel-Tiberini, L. Tetard and T. Thundat, *Nanotechnology* 23, 045701 (2012).
25. **Near field optical microscopy : a brief review**
A. L. Lereu, A. Passian, and Ph. Dumas, *Int. J. Nanotechnol.* 8 (10-12) (2012).
24. **Optical and plasmonic spectroscopy with cantilever shaped materials**
L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. L. Lereu, T. Thundat, *J. of Physics D* 44, 445102 (2011).
23. **Nanometrology of delignified Populus Using mode synthesizing atomic force microscopy**

- L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, B. H. Davison, S. Jung, A. J. Ragauskas, A. L. Lereu, and T. Thundat, *Nanotechnology* 22, 465702 (2011).
22. **Discontinuity induced angular distribution of photon plasmon coupling**
D. Brissinger, A. L. Lereu, L. Salomon, B. Cluzel, T. Charvolin, C. Dumas, A. Passian and F. de Fornel, *Opt. Exp.* 19, 17750 (2011).
21. **Tools for conductance measurements of metallic and molecular point contacts**
T. Leoni, M. Alwan, H. Klein, N. Candoni, A. L. Lereu, Ph. Dumas, *Global Journal of Physical Chemistry* 2, 97 (2011).
20. **Laser reflectometry of submegahertz liquid meniscus ringing**
R. H. Farahi, A. Passian, Y. K. Jones, L. Tetard, A. L. Lereu, T. G. Thundat, *Opt. Lett.* 34, 3148 (2009).
19. **Thermoplasmonic processes in thin metal films**
A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, N. F. van Hulst, and T. G. Thundat, *J. Vac. Sci. Technol. A* 26, 836 (July 2008).
18. **Probing the local field at metallic antennas using single particle luminescence**
A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, A. Passian, R. Quidant, and N. F. van Hulst, *J. of Physics D* 100, 052038 (2008).
17. **Individual gold dimers investigated by far and near field imaging**
A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and N. F. van Hulst, *J. Microscopy* 229, 254 (2008).
16. **Plasmons lend a helping hand**
A. L. Lereu, *Nature Photonics* 1, 368 (July 2007).
15. **Stochastic excitation and delayed oscillation of a micro-oscillator**
A. Passian, A. L. Lereu, D. Yi, S. Barhen, and T. Thundat, *Phys. Rev. B* 75 (19), 233403 (2007); *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 15 (25) (2007).
14. **An experimental investigation of analog delay generation for dynamic control of microsensors and atomic force microscopy**

- D. Yi, A. Passian, A. L. Lereu, and T. Thundat, *Ultramicroscopy* 107, 1020 (2007).
13. **Plasmonic Marangoni forces**
A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, S. Zahrai, and T. Thundat, *J. Eur. Opt. Soc. - Rapide publications* 1, 06030 (2006).
 12. **Ethanol vapor detection in saline solution using piezoresistive microcantilevers**
C. Parks-Cheney, A. Wig, D. L. Hedden, A. Gehl, A. L. Lereu, R. H. Farahi, S. R. Hunter, and T. L. Ferrell, *Rev. Sci Instr.* 77, 095101 (2006).
 11. **Nonradiative surface plasmon assisted microscale Marangoni forces**
A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, *Phys. Rev. E* 73, 066311 (2006).
 10. **Microscale Marangoni actuation : All-optical and all-electrical methods**
R. H. Farahi, A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, T. L. Ferrell, and T. Thundat, *Ultramicroscopy* 106, 815 (2006)
 9. **Surface plasmon assisted thermal coupling of multiple photon energies**
A. Passian, A. L. Lereu, R. H. Ritchie, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Thin Solid Films* 497, 315 (2006).
 8. **Imaging standing surface plasmon by photon tunneling**
A. Passian, A. L. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* 71 (12), 165418 (2005).
 7. **Thermo-optical processes in thin films based on surface plasmons**
A. L. Lereu, A. Passian, J-P. Goudonnet, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Appl. Phys. Lett.* 86, 154101 (2005).
 6. **Curvature effects in surface plasmon dispersion and coupling**
A. Passian, R. H. Ritchie, A. L. Lereu, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Phys. Rev. B* 71 (7), 115425 (2005).

5. **Modulation of multiple photon energies by use of surface plasmons**
A. Passian, A. L. Lereu, E. T. Arakawa, A. Wig, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Optics Letters* 30 (1), 41 (2005).
4. **Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy**
A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, P. G. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Ultramicroscopy* 100 (3-4), 429 (2004).
3. **Effect of thermal variations on the Knudsen forces in the transitional regime**
A. L. Lereu, A. Passian, T. L. Ferrell, and T. Thundat, *Appl. Phys. Lett.* 84 (6), 1013 (2004); *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 9 (6) (2004).
2. **Opto-electronic versus electro-optic modulation**
A. Passian, A. L. Lereu, E. T. Arakawa, R. H. Ritchie, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Appl. Phys. Lett.* 85 (14), 2703 (2004).
1. **Photon tunneling via surface plasmon coupling**
A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, *Appl. Phys. Lett.* 85 (16), 3420 (2004).

6.8.2 Actes de conférences avec comité de lecture

10. **A New Refractive Index Sensor Based on Enhanced Surface Field of Zero-Admittance Layer in Dielectric Multi-Layers**
A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Moreau, F. Lemarchand, J. Lumeau, V. Aubry, A. Passian, J. A. Zapien and C. Amra, *IEEE 22nd International Conference on Transparent Optical Networks* doi : 10.1109/ICTON51198.2020.9203517 (2020).
9. **Giant Field Enhancement in Resonant All-Dielectric Multi-Layers : Advantages and Limitations**
A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Zerrad, A. Passian and C. Amra, *IEEE 21st International Conference on Transparent Optical Networks* doi : 10.1109/ICTON.2019.8840272 (2019).

8. **Multi-dielectric staks as a platform for giant optical field**
D. Niu, M. Zerrad, A. L. Lereu, V. Aubry, F. Lemarchand, A. Passian, J. A. Zapien and C. Amra, Optical Interference Coatings Conference (OIC), OSA Technical Digest (Optical Society of America) doi.org/10.1364/OIC.2019.TD.3 (2019).
7. **Multi-dielectric staks as a platform for giant optical field**
A. L. Lereu, M. Zerrad, M. Petit, F. De Fornel and C. Amra, Proc of SPIE Optics+Photonics 9162, 916219 (2014).
6. **Multidielectric structures designed for giant optical field enhancement**
M. Zerrad, C. Ndiaye, A. L. Lereu, F. Lemarchand, and C. Amra, OSA-Optical Interference Coatings Technical Digest, (2013).
5. **Predictable behavior of organic photovoltaic cells by Kelvin probe force microscopy**
R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Proceedings of Inter. Conf. Nanomeeting - Physics, chemistry and application of nanostructures 2013, 480 (2013).
4. **Nanoplasmonics in energy and biomedical research**
A. Passian, R. H. Farahi, L. Tetard, A. L. Lereu, and S. Gleason, IEEE conference publication : Future of Instrumentation workshop (FIIW), (DOI : 10.1109/FIIW.2011.6476829) pp168-171 (2011).
3. **Evolution of near field optical microscopy**
A. L. Lereu, Ph Dumas, A. Passian, R. H. Farahi, L. Tetard, M. Garcia-Parajo, N. F. van Hulst, Future of Instrumentation International Workshop Instruments, Sensors and Measurements for a Sustainable Future, ISA (2010).
2. **Trends in high spatial high spectral resolution material characterization**
A. Passian, L. Tetard, R. H. Farahi, B. Davison, A. L. Lereu, T. Thundat, S. Gleason, and K. Tobin, Future of Instrumentation International Workshop Instruments, Sensors and Measurements for a Sustainable Future, ISA (2010).
1. **Localized measurements of optical thickness variations in femtosecond trimmed structures**
A. L. Lereu, F. Lemarchand, and M. Lequime, Proc. SPIE 7102, 710203 (2008).

6.8.3 Chapitres de livre

3. Editeurs de **State of the Art Developments in Materials characterization**
R. I. Barabash et al, MRS 1754, DOI 10.1557/opl.2015.839, (2015).
2. **Gap nanoantennas toward molecular plasmonic devices**
A. L. Lereu, J. Hoogenboom, and N. F. van Hulst, International Journal of Optics
Special issue on Optical antennas doi :10.1155/2012/502930 (2012).
1. **Thermoplasmonics in Thin Metal Films**
A. Passian, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, Book chapter
of "Trends in Solid Films Research" ISBN :1-60021-455-X, Nova Science
Publisher, New-York (2007).

6.8.4 Brevets

2. **Capteur optique comportant un réflecteur optique résonant a multiples couches minces de matériaux diélectriques**
C. Amra (33%), A. L. Lereu (33%), M. Zerrad (33%), French patent FP 1656157,
(June 2016).
1. **Method of manufacturing molecular plasmonic nanostructures**
J. P. Hoogenboom (33%), N. F. van Hulst (33%), A. L. Lereu (33%) European
patent EP 2100849, September 16th, 2009.

6.8.5 Conférences internationales et nationales

79. A. Mouttou, F. Lemarchand, T. Begou, A. Moreau, D. Muriaux, J. Lumeau, C. Favard, and A. L. Lereu, Enhanced Total Internal Reflection Fluorescence imaging based on resonant alldielectric multilayers for multimodal fluorescence microscopy, SPIE - Optics+ Photonics, San Diego USA, August 24-28th, 2020 (INVITED TALK).

78. D. Niu, M. Zerrad, A. L. Lereu, V. Aubry, A. Passian, J. A. Zapien, and C. Amra, All Dielectric Interference Coating for Sensing Application, OSA Frontiers in Optics Laser Science APS/DLS, Virtual edition, September 14-17rd 2020 (TALK Niu).
77. D. Niu, A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Moreau, F. Lemarchand, J. Lumeau, V. Aubry, A. Passian, J. A. Zapien, and C. Amra, A new refractive index sensor based on enhanced surface field of zero-admittance layer in dielectric multi-layers, ICTON 2020 - 22nd International Conference on Transparent Optical Networks, Bari, Italy, July 19-23rd 2020 (INVITED TALK).
76. A. Normand, A. M. Charrier, R. H. Farahi, A. Passian and A. L. Lereu, Investigate wood morphogenesis using correlative measurements at the nanoscale, EUBCE 2020 - 28th European Biomass Conference and Exhibition, Marseille, France April 27-30th, 2020 (Interactive Visual Talk).
75. A. L. Lereu, Planar all-dielectric multilayers for optical resonances, Conférence Internationale sur les Sciences et Génie des Matériaux et leur impact sur l'Environnement (ICMSE2019), Sidi Bel Abbès - Algeria, November 26-28th, 2019 (INVITED TALK).
74. A. Normand, A. Charrier, R. H. Farahi, A. Passian and A. L. Lereu, Etude de la morphogenèse du bois par mesures corrélatives à l'échelle nanométrique, 8èmes journées du GDR 3544 "Sciences du bois", Epinal, France, November 18-21st 2019 (POSTER).
73. A. Normand, A. Charrier, R. H. Farahi, A. Passian and A. L. Lereu, Investigate wood morphogenesis using correlative measurements at the nanoscale, 11ième Journées scientifiques de Porquerolles, C'Nano, Porquerolles, France, September 25-27th, 2019 (POSTER).
72. D. Niu, A. L. Lereu, M. Zerrad, V. Aubry, F. Lemarchand, J. A. Zapien, A. Passian, C. Amra, Resonant all-dielectric planar structures for sensing applications, SPIE - Optics+ Photonics, San Diego USA, August 11-15th, 2019 (TALK)
71. A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Zerrad, A. Passian, C. Amra, Giant field enhancement in resonant all-dielectric multi-layers : advantages and limitations, 21th International conference on transparent optical network, Angers, France, July 9-13th, 2019 (INVITED TALK).
70. D. Niu, M. Zerrad, A. L. Lereu, V. Aubry, F. Lemarchand, A. Passian, J. A. Zapien and C. Amra, Optimized all-dielectric interference coatings for giant

- field enhancement in sensing applications, Optical Interference Coatings - OIC 2019, New Mexico, USA, June 2-7th, 2019 (POSTER D. Niu)
69. D. Niu, M. Zerrad, A. L. Lereu, V. Aubry, F. Lemarchand, A. Passian, J. A. Zapien and C. Amra, Optimized all-dielectric interference coatings for giant field enhancement in sensing applications, European workshop - Low-cost sensors and microsystems for environment monitoring, Toulouse France, May 20-21st, 2019 (TALK D. Niu)
68. A. L. Lereu, A. Charrier, R. Farahi, B. Davison and A. Passian, Nanometrology of plant cell walls, 1st International Workshop on Nanoscale Analytics, Munich Germany, May 23-25th, 2019 (INVITED TALK)
67. A. C. Normand, A. M. Charrier, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. Passian, A. L. Lereu, Nanométrie des parois cellulaires végétales par microscopies à force atomique, 7ième journées du GDR bois- Gt Imagerie, Cluny France November 20-22nd, 2018 (TALK)
66. A. C. Normand, A. M. Charrier, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. Passian, A. L. Lereu, Wood morphogenesis under abiotic stress at the nanoscale, 7ième journées du GDR bois, Cluny France November 20-22nd, 2018 (POSTER A. C. Normand)
65. A. L. Lereu, M. Zerrad, and C. Amra, Multi-dielectric resonant stacks supporting giant field enhancement, NFO - The 15th International conference on near-field optics and nanophotonics and related techniques, Troyes, France, August 26-31st, 2018 (POSTER)
64. A. L. Lereu, A.M. Charrier, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. Passian, Inside nanomechanical properties of Populus plant cell walls, 10ième Journées scientifiques de Porquerolles, C'Nano, Porquerolles, France, September 10-12th, 2018 (INVITED TALK)
63. A. L. Lereu, A. Charrier, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. Passian, Nanometrology of Populus plant cell walls, EUBCE 2018 - 26th European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark May 14-17th, 2018 (POSTER)
62. C. Favard and A. L. Lereu, Microscopie TIRF exaltée par des empilements multi-diélectriques optimisés résonants applications aux microscopies de fluorescence multimodales, Journée défi Instrumentation aux limites - Mission pour l'Interdisciplinarité du CNRS, Paris, France, May 17, 2018. (POSTER C. Favard)

61. A. L. Lereu, A. Charrier, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. Passian, Inside nanomechanical properties of Populus plant cell walls, International Conference on Plant and Molecular Biology 2018, Paris, France February 22-24, 2018 (TALK)
60. M. Zerrad, F. Lemarchand, A. L. Lereu, M. Lequime, C. Amra, Zero-admittance all-dielectric planar structures for giant field enhancement, META 17, July 2017, Incheon, South Korea (TALK M. Zerrad)
59. M. Zerrad, F. Lemarchand, A. Lereu, M. Lequime and C. Amra, Design of all-dielectric planar structures for optimized giant field enhancement, Nanosmat Asia, Hong Kong, December 4-7th, 2017 (TALK M. Zerrad)
58. A. L. Lereu, M. Zerrad, J. Lumeau, T. Begou, F. Lemarchand, C. Amra, Near field evidences of giant optical fields sustained by optimized multi-dielectric stacks, 11th International Congress on Engineered Material Platforms for Novel Wave Phenomena - Metamaterials 2017, Marseille, France, September 28-31st 2017 (POSTER)
57. Aude L. Lereu, Myriam Zerrad, Julien Lumeau, Thomas Begou, Fabien Lemarchand, Claude Amra, Near field evidences of giant optical fields sustained by optimized multi-dielectric stacks, Global Summit on Laser Optics and Photonics, Valencia, Spain June 19-21st, 2017 (POSTER).
56. C. Amra, M. Zerrad, A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Lequime, Multidielectrics for Giant Over-intensity, OIC2016, Tucson, USA, June 2016 (INVITED TALK C. Amra).
55. M. Zerrad, A. L. Lereu, F. Lemarchand, C. Amra, Multi-Dielectric structures for giant optical field enhancement, OPALS 2015, Algeria (TALK M. Zerrad).
54. M. Zerrad, A. L. Lereu, F. Lemarchand, C. Amra, Dielectric coatings for giant optical enhancement, Frontiers of Optical Coatings, Oct 2014, Shanghai, China (TALK M. Zerrad).
53. A. L. Lereu, M. Zerrad, and C. Amra, Multi-dielectric stacks as a platform for giant optical field, SPIE Optics and photonics 2014, San Diego, USA, August 2014 (INVITED TALK).
52. A. L. Lereu, M. Zerrad, F. Lemarchand and C. Amra, Giant optical fields in optimized multi-dielectric stacks, JSP-2014 : Journées scientifiques de Porquerolles, France, June, 2014 (INVITED TALK).
51. A. L. Lereu, M. Zerrad, C. N'Diaye, C. Amra. Multi-dielectric stacks supporting giant optical field enhancement, Assemblée générale du GDR Ondes, Oct 2013, Dijon, France (POSTER).

50. M. Zerrad, C. Ndiaye, A. L. Lereu, F. Lemarchand and C. Amra, Multidielectric structures designed for giant optical field enhancement, Conférence Frontiers of Optical Coatings, Whistler Canada, June, 2013 (TALK M. Zerrad).
49. A. L. Lereu, and A. Passian, Nanoantennes métalliques : du concept à quelques applications, JNMO-Journées Nano, Micro et Optoélectronique 2013, Evian-Les-Bains, France, May 21-23, 2013 (INVITED TALK).
48. M. Zerrad, C. N'Diaye, A. L. Lereu, F. Lemarchand, C. Amra, Multi-dielectric planar structures for giant optical field enhancement, JNMO 2013, Jun 2013, Evian, France (TALK M. Zerrad)
47. M. Zerrad, C. Ndiaye, A. L. Lereu, F. Lemarchand and C. Amra, Multidielectric structures designed for giant optical field enhancement, JNTE- Journées Nationales sur les Technologies Emergentes en Micronanofabrication, Evian-Les-Bains, France, May 21-23, 2013 (TALK M. Zerrad).
46. A. L. Lereu, R. Roche, and Ph. Dumas, Predictable behavior of organic photovoltaic cells by Kelvin probe force microscopy, Nanomeeting 2013, Minsk, Belarus, May 28-31, 2013 (INVITED TALK).
45. R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Que peuvent les microscopies à sondes locales pour le photovoltaïque émergent, Forum des Microscopies à Sonde Locale 2013, Spa, Belgium, March 25-31, 2013 (TALK R. Roche).
44. R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Que peuvent les microscopies à sondes locales pour le photovoltaïque émergent, JNPV2012 - Journées Nationales du Photovoltaïque, Chantilly, France, December 11-14, 2012 (TALK Ph Dumas).
43. R. Roche, M. Alwan, A. L. Lereu, H. Klein, N. Candoni, J. Ackermann, and Ph. Dumas, Sources et Sondes Ponctuelles - Equipe Nanospectroscopies, Workshop C Nano PACA, Porquerolles (France), May 2012 (POSTER).
42. A. Passian, R. H. Farahi, L. Tetard, A. L. Lereu, S. Gleason, Nanoplasmonics in energy and biomedical research, IEEE-Future of Instrumentation International Workshop, Oak Ridge, TN, November 2011. (POSTER)
41. R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Scanning probe microscopy for organic and hybrid photovoltaics, US-Morocco workshop on Nano-materials and renewable energies, Ifrane, Morocco, November 17-19, 2011 (INVITED TALK Ph Dumas).
40. R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Kelvin probe microscopy for organic photovoltaics, PVTC : Photovoltaic technical conference - Thin film and advanced solutions, Aix-en-Provence (France), May 25-27 2011 (POSTER).

39. A. L. Lereu, Near field microscopy for PV, Nanomaterials based on inorganic heterostructures Cargese School, Cargèse (France), April 04-15 2011 (POSTER).
38. A. L. Lereu, R. Roche, and Ph. Dumas, Champ proche pour le Photovoltaïque, Journée Photonique et Photovoltaïque, Carry le rouet (France), March 30-31 2011 (POSTER+TALK).
37. R. Roche, A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Premier passage d'un thésard en mode Kelvin, Forum des Microscopies à Sonde Locale 2011, Lyon (France), March 28-Avril 1 2011 (POSTER).
36. A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Nano-SNOM pour l'observation de membranes biologiques à $\lambda/20$, Joint French-German Workshop - Chemistry in the centre of Nanoscience and Nanotechnology, August - September 27-1 2010 (INVITED TALK)
35. A. L. Lereu, Ph. Dumas, A. Passian, R. H. Farahi, and R. Morin, Vers une microscopie en champ proche optique super-résolue grace aux nanoantennes, Forum des Microscopies à Sonde Locale 2010, Mittelwihr (France), March 15-18 2010 (POSTER).
34. A. L. Lereu, and Ph. Dumas, Nano-SNOM pour l'observation de membranes biologiques à $\lambda/20$, Journées scientifiques C'Nano PACA 2010, May 10-12 2010 (INVITED TALK)
33. A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, Ph. Dumas, L. Tetard and T. Thundat, Nearfield Excitation and Polarization Dependence of Single Nanorods, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, Sapporo (Japon), May 10-12 2010 (POSTER).
32. R. H. Farahi, A. Passian, A. L. Lereu, L. Tetard, T. L. Ferrell, T. Thundat, Nanoparticle Thermoplasmonic Modulation, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, Sapporo (Japon), May 10-12, 2010 (POSTER).
31. D. Brissinger, A. L. Lereu, L. Salomon, B. Cluzel, T. Charvolin, C. Dumas, A. Passian and F. de Fornel, A study of the angular distribution of the surface plasmon excitation induced by a metal/glass discontinuity, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, Sapporo (Japon), May 10-12 2010 (POSTER).
30. L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, A. L. Lereu, T. Thundat, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Using Mechanical Oscillators, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, Sapporo (Japon), May 10-12 2010 (POSTER L. Tetard).

29. L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, A. L. Lereu, T. Thundat, Mode Synthesizing Atomic Force Microscopy of Plant Cells, The 12th International Scanning Probe Microscopy Conference, Sapporo (Japon), May 10-12 2010 (POSTER L. Tetard).
28. D. Brissinger, A. L. Lereu, L. Salomon, B. Cluzel, T. Charvolin, C. Dumas, et F. de Fornel, Observation en microscopie champ proche du plasmon de surface caché à l'interface métal/substrat d'un film mince, Groupement de Recherche Ondes (GT5), Paris, France, November 4, 2009. (POSTER)
27. A. L. Lereu, Plasmon-induced thermal modulation in thin films, Groupement de Recherche Ondes (GT5), Interactions en champ proche optique et implication, Dijon, France, May 13-14, 2009. (TALK)
26. A. L. Lereu, M. Kadic, and S. Enoch, Negative refraction highlight in metallo-dielectric stacks, Groupement de Recherche Ondes (GT5), Interactions en champ proche optique et implication, Dijon, France, May 13-14, 2009. (POSTER)
25. A. L. Lereu, M. Kadic, M. Lequime, and S. Enoch, Negative refraction highlight in metallo-dielectric stacks, NANOMETA 2009, Seefeld, Autriche, January 5-8, 2009. (POSTER)
24. A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, and T. Thundat, Plasmon-induced thermal modulation in thin films, NANOMETA 2009, Seefeld, Autriche, January 5-8, 2009. (POSTER)
23. A. L. Lereu, Resonant nano-optical antennas for high resolution single molecule probing, Groupement de Recherche Ondes (GT2), Lyon, France, December 15, 2008. (TALK)
22. R. H. Farahi, A. L. Lereu, A. Passian, and T. Thundat, Thermoplasmonics with nanoparticles, AVS 55th International Symposium, Boston, USA, October 19-24, 2008. (POSTER)
21. A. L. Lereu, F. Lemarchand, and M. Lequime, Localized measurements of optical thickness variations in femtosecond trimmed structures, SPIE Europe Optical Systems Design, Glasgow, Scotland, UK, September 1-5, 2008. (TALK)
20. J. P. Hoogenboom, A. L. Lereu, and N. F. van Hulst, Molecular functionalization of the feedgap of optical nanoantennas, NFO10 - 10th International Conference on Near-field Optics, Buenos Aires, Argentina, September 1-5, 2008. (TALK J. P. Hoogenboom)
19. A. Passian, A. L. Lereu, and T. Thundat, Geometric optimization of light-actuated radiometric microcantilevers, International Workshop on

- Nanomechanical Cantilever Sensors, Mainz, Germany, May 19-21, 2008.
(POSTER)
18. A. Passian, A. L. Lereu, R. H. Farahi, N. F. van Hulst, and T. G. Thundat, Thermoplasmonic processes in continuous and nanostructured metallic thin films, AVS 54th International Symposium, Seattle, USA, October 14-19, 2007. (POSTER)
 17. A. L. Lereu, P. Ghenuche, G. Sanchez-Mosteiro, A. Passian, J. P. Hoogenboom, R. Quidant, and N. F. van Hulst, Probing local field at individual metallic antennas by near-field microscopy and single particle luminescence, International Conference on Nano Science and Technology, Stockholm, Sweden, July 02-06, 2007. (POSTER)
 216. A. L. Lereu, P. Ghenuche, G. Sanchez-Mosteiro, J. P. Hoogenboom, R. Quidant, and N. F. van Hulst, Probing local field at individual metallic antennas by near-field microscopy and single particle luminescence, Third International Conference on Surface Plasmon Photonics, Dijon, France, June 17-22, 2007. (POSTER)
 15. A. L. Lereu, T. Taminiau, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst, Resonant nano-optical antennas for high resolution single molecule probing, 9th Annual Linz Winter Workshop : Advances in single-molecule research for biology and nanoscience, Linz, Austria, February 2-5, 2007, combined with the kick-off meeting of the Bio-Light-Touch European project. (TALK)
 14. A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and N. F. van Hulst, Individual gold dimers investigated by far and near field imaging, ASPRINT - Advanced Scanning Probes Workshop, Dublin, Ireland, November 27-28, 2006. (TALK)
 13. A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, S. Zahrai, and T. Thundat, Plasmonic Marangoni manipulations at the microscale, The European Optical Society Annual Meeting (TOM 3 : Nanophotonics, Metamaterials and Optical Microcavities), Paris, France, October 16-19, 2006. (TALK)
 12. A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and N. F. van Hulst, Local field at single metallic dimers, NFO9 - 9th International Conference on Near-field Optics, Lausanne, Switzerland, September 10-15, 2006. (TALK)
 11. T. H. Taminiau, A. L. Lereu, R. Moerland, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, A resonant optical nanoantenna for high resolution single molecule probing, NFO9 - 9th International Conference on Near-field Optics, Lausanne, Switzerland, September 10-15, 2006. (POSTER T. Taminiau)

10. T. H. Taminiau, R. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, A. L. Lereu, and N. F. van Hulst, ASPRINT - Advanced Scanning Probes for Innovative Nanoscience and Technology workshop, Barcelona, Spain, May 18-19, 2006. (TALK T. Taminiau)
9. A. L. Lereu, A. Passian, J-P. Goudonnet, and N. F. van Hulst, Surface plasmon assisted thermal couplings, The European Optical Society : EOS Topical Meeting on Molecular Plasmonic Devices, Engelberg, Switzerland, April 27-29, 2006. (TALK)
8. A. L. Lereu, N. F. van Hulst, 4rd Meeting Advanced Scanning Probes for Innovative Nanoscience and Technology (ASPRINT), Dijon, France, October 24-25, 2005. (TALK)
7. A. L. Lereu, A. Passian, S. Zahrai, T. L. Ferrell, and T. Thundat, All-optical Modulation Processes in Thin Metal Films Using Thermo-plasmonics, International meeting in Scanning Probe Microscopy (SPM), Cancun, Mexico, June 05- 08, 2005. (POSTER)
6. A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, T. L. Ferrell, and T. Thundat, Microscale Marangoni Actuation via Nonradiative Surface Plasmon Decay, International meeting in Scanning Probe Microscopy (SPM), Cancun, Mexico, June 05- 08, 2005. (POSTER)
5. D. Yi, A. Passian, A. L. Lereu, and T. Thundat, An Experimental Investigation of Analog Delay Generation for Dynamic Control of Microcantilevers, International meeting in Scanning Probe Microscopy (SPM), Cancun, Mexico, June 05- 08, 2005. (POSTER A. Passian)
4. A. Passian, A. L. Lereu, and T. Thundat, An investigation of the microscale radiometric forces, The American Society of Mechanical Engineers (ASME) Nanomechanics : Sensors and Actuators Impact Forum, Knoxville, Tennessee, USA, May 16-18, 2005. (POSTER)
3. A. Passian, A. L. Lereu, T. Thundat, and T. L. Ferrell, Surface plasmons assisted modulation schemes in thin metal films, American Physical Society, 71st Annual Meeting of the Southeastern Section, Oak Ridge, TN USA, Nov. 11-13, 2004. (POSTER)
2. A. Passian, A. Wig, A. L. Lereu, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. L. Ferrell, Plasmon interference, The Scanning Probe Microscopy Sensors and Nanostructures Conference, Oxford, U.K., May 23-26, 2003. (TALK A. Passian)
1. A. L. Lereu, A. Passian, T. L. Ferrell, and T. Thundat, An investigation of Knudsen effect with microcantilever, The International micro and

nanotechnology meeting (Rencontres internationales des micro et nanotechnologies, MINATEC 2003), Grenoble (Alpes congrès), France, September 22-26, 2003. (POSTER)

6.8.6 Séminaires

22. A. L. Lereu, Scanning near-field optical microscopy : from concept to experiment, Séminaire à l'Institut Fresnel, September 15, 2020.
21. A. Mouttou, F. Le Marchand, A. Moreau, D. Muriaux, J. Lumeau, C. Favard, and A. L. Lereu, eTIRFM - Enhanced Total Internal Reflection Fluorescence imaging based on dielectric resonant multilayers for multimodal fluorescence microscopy, 4th CENTURI Scientific Day - Imaging, Marseille, France, November 22nd 2019 (POSTER).
20. A. L. Lereu, Nanoimaging and spectroscopy of plant cell walls, Neaspec GmbH, Planegg, Germany April 19-20, 2018.
19. A. L. Lereu, Giant optical field enhancement, Séminaire invité à l'IPCMS, Journées DON Strasbourg, June 27-29, 2017.
18. A. L. Lereu, Optical field enhancement, Cours de 1h30 à l'école CNRS-EWHA Winter School 2016, Séoul, Corée, January 25-29, 2016.
17. A. L. Lereu, Exaltation géantes du champ optique, Séminaire au LAAS, March 7, 2013.
16. A. L. Lereu, Scanning near-field optical microscopy : from concept to experiment, Séminaire à l'Institut Fresnel, February 14, 2013.
15. A. L. Lereu, Scanning probe microscopy for organic photovoltaics, Séminaire présenté à Oak Ridge National laboratory, Oak Ridge Tennessee, EU, September 12, 2011.
14. A. L. Lereu, Les plasmons de surface en ... 5 Minutes, Colloquium presented at the Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille, Marseille, France, May, 2011.
13. A. L. Lereu, Etudes plasmoniques et en champ proche optique, Colloquium presented at the Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille, Marseille, France, February 12, 2009.
12. A. L. Lereu, Plasmonic and near field optical microscopy investigations, Colloquium presented at The University of Southampton - Optoelectronics Research Centre, Southampton, UK, July 3, 2008.
11. A. L. Lereu, Etudes plasmoniques et en champ proche, Colloquium presented at the Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, Marseille, France, April 22, 2008.

10. A. L. Lereu, Technique d'imagerie à haute résolution, Colloquium presented at the Université Pierre et Marie Curie - Laboratoire Photons Et Matière, Paris 6, France, March 28, 2008.
9. A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, T. Thundat, N. F. van Hulst, Optical antennas and near field, Colloquium presented at the Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, January 18, 2007.
8. A. L. Lereu, A. Passian, S. Zahrai, and N. F. van Hulst, Surface plasmon based thermo-optic couplings, colloquium presented at the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, April 07, 2006.
7. A. L. Lereu, A. Passian, S. Zahrai, and N. F. van Hulst, All-optical modulation processes employing surface plasmons, colloquium presented at ABB Sweden, Vasteras, Sweden, April 05, 2006.
6. A. L. Lereu, All-optical modulation processes employing surface plasmons, colloquium presented at ICFO- Institute of Photonic Sciences, Barcelona, Spain, February 09, 2006
5. A. L. Lereu, A. Passian, J-P. Goudonnet, T. Thundat, T. L. Ferrell, Modulation processes employing non-radiative surface plasmon decay, colloquium presented at the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, April 08, 2005.
4. A. L. Lereu, A. Passian, J-P. Goudonnet, T. Thundat, and T. L. Ferrell, Modulation processes employing non-radiative surface plasmon decay, colloquium presented at the University of Twente, Enschede, Netherland, April 05, 2005.
3. A. L. Lereu, A. Passian, S. Zahrai, T. L. Ferrell, and T. Thundat, Thermal forces at the microscale, colloquium presented at the Université de Bourgogne, Dijon, France, September 15, 2004.
2. A. L. Lereu, A. Passian, S. Zahrai, T. L. Ferrell, and T. Thundat, An investigation of the microscale radiometric forces, colloquium presented at the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, September 21, 2004.
1. A. L. Lereu, A. Passian, T. L. Ferrell, and T. Thundat, Near field surface plasmons interference, colloquium presented at the Université de Bourgogne, Dijon, France, September 12, 2003.



RAPPORT DE SOUTENANCE
en vue de l'obtention du diplôme
de **DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de BOURGOGNE**

Aude LEREU

de la thèse présentée par

Le jury témoigne de la qualité ainsi que de la difficulté du travail accompli, dû à l'aspect novateur du sujet. Mademoiselle LEREU a démontré au cours de sa soutenance des qualités pédagogiques indéniables, soutenance illustrée par des figures claires et parfaitement adaptées à la présentation. Elle a répondu de façon satisfaisante aux nombreuses questions posées par le jury.

Le jury à l'unanimité a donc décidé de lui attribuer le titre de Docteur en Physique avec la mention très honorable.

Fait à DIJON, le 21/2/05

Les Membres du jury,

P.M. FIDAM

Le Président du jury,

Bibliographie

- [1] A. Passian, A. Lereu, E. Arakawa, R. Ritchie, T. Thundat, and T. Ferrell, "Opto-electronic versus electro-optic modulation," *APPLIED PHYSICS LETTERS* **85**, 2703–2705 (2004).
- [2] A. Passian, A. Lereu, E. Arakawa, A. Wig, T. Thundat, and T. Ferrell, "Modulation of multiple photon energies by use of surface plasmons," *OPTICS LETTERS* **30**, 41–43 (2005).
- [3] A. Lereu, A. Passian, J. Goudonnet, T. Thundat, and T. Ferrell, "Optical modulation processes in thin films based on thermal effects of surface plasmons," *APPLIED PHYSICS LETTERS* **86** (2005).
- [4] A. Passian, A. Lereu, R. Ritchie, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. Ferrell, "Surface plasmon assisted thermal coupling of multiple photon energies," *THIN SOLID FILMS* **497**, 315–320 (2006).
- [5] A. Passian, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, *Trends in thin solid films research* (Nova Science Publishers, Inc. New York, 2006).
- [6] A. L. Lereu, "Modulation - Plasmons lend a helping hand," *NATURE PHOTONICS* **1**, 368–369 (2007).
- [7] A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, N. F. van Hulst, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Thermoplasmonic shift and dispersion in thin metal films," *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A* **26**, 836–841 (2008).
54th AVS International Symposium and Exhibition, Seattle, WA, OCT 14-19, 2007.
- [8] A. L. Lereu, R. H. Farahi, L. Tetard, S. Enoch, T. Thundat, and A. Passian, "Plasmon assisted thermal modulation in nanoparticles," *OPTICS EXPRESS* **21**, 12145–12158 (2013).
- [9] A. Passian, A. Lereu, A. Wig, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. Ferrell, "Imaging standing surface plasmons by photon tunneling," *PHYSICAL REVIEW B* **71** (2005).
- [10] A. Passian, R. Ritchie, A. Lereu, T. Thundat, and T. Ferrell, "Curvature effects in surface plasmon dispersion and coupling," *PHYSICAL REVIEW B* **71** (2005).

- [11] A. Passian, A. Wig, A. Lereu, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. Ferrell, "Photon tunneling via surface plasmon coupling," *APPLIED PHYSICS LETTERS* **85**, 3420–3422 (2004).
- [12] A. Passian, A. Wig, A. Lereu, P. Evans, F. Meriaudeau, T. Thundat, and T. Ferrell, "Probing large area surface plasmon interference in thin metal films using photon scanning tunneling microscopy," *ULTRAMICROSCOPY* **100**, 429–436 (2004). 5th International Conference on Scanning Probe Microscopy, Heythrop Park, ENGLAND, MAY 23-26, 2003.
- [13] A. Lereu, A. Passian, R. Warmack, T. Ferrell, and T. Thundat, "Effect of thermal variations on the Knudsen forces in the transitional regime," *APPLIED PHYSICS LETTERS* **84**, 1013–1015 (2004).
- [14] A. Passian, A. L. Lereu, D. Yi, S. Barhen, and T. Thundat, "Stochastic excitation and delayed oscillation of a micro-oscillator," *PHYSICAL REVIEW B* **75** (2007).
- [15] D. Yi, A. Passian, A. L. Lereu, and T. Thundat, "An experimental investigation of analog delay generation for dynamic control of microsensors and atomic force microscopy," *ULTRAMICROSCOPY* **107**, 1020–1026 (2007). 8th International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, Montpellier, FRANCE, JUN 03-06, 2006.
- [16] C. P. Cheney, A. Wig, D. L. Hedden, A. Gehl, A. L. Lereu, R. H. Farahi, S. R. Hunter, and T. L. Ferrell, "Ethanol vapor detection in saline solution using piezoresistive microcantilevers," *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **77** (2006).
- [17] A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, S. Zahrai, and T. Thundat, "Plasmonic Marangoni forces," *JOURNAL OF THE EUROPEAN OPTICAL SOCIETY-RAPID PUBLICATIONS* **1** (2006).
- [18] A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, R. H. Farahi, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Nonradiative surface plasmon assisted microscale Marangoni forces," *PHYSICAL REVIEW E* **73** (2006).
- [19] R. H. Farahi, A. Passian, S. Zahrai, A. L. Lereu, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Microscale Marangoni actuation : All-optical and all-electrical methods," *ULTRAMICROSCOPY* **106**, 815–821 (2006). 7th International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, Cancun, MEXICO, JUN 05-08, 2005.
- [20] R. H. Farahi, A. Passian, Y. K. Jones, L. Tetard, A. L. Lereu, and T. G. Thundat, "Laser reflectometry of submegahertz liquid meniscus ringing," *OPTICS LETTERS* **34**, 3148–3150 (2009).

- [21] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and N. F. van Hulst, "Individual gold dimers investigated by far- and near-field imaging," *JOURNAL OF MICROSCOPY* **229**, 254–258 (2008). 9th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, Swiss Federal Inst Technol, Lausanne, SWITZERLAND, SEP 10-15, 2006.
- [22] A. L. Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, A. Passian, R. Quidant, M. Garcia-Parajo, and N. F. van Hulst.
- [23] A. L. Lereu, J. P. Hoogenboom, and N. F. van Hulst, *Gap Nanoantennas toward Molecular Plasmonic Devices* (Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Optics, 2012).
- [24] A. L. Lereu, A. Passian, R. H. Farahi, L. Abel-Tiberini, L. Tetard, and T. Thundat, "Spectroscopy and imaging of arrays of nanorods toward nanopolarimetry," *NANOTECHNOLOGY* **23** (2012).
- [25] A. L. Lereu, A. Passian, and P. Dumas, "Near field optical microscopy : a brief review," *INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY* **9**, 488–501 (2012).
- [26] A. L. Lereu, P. Dumas, A. Passian, R. H. Farahi, L. Tetard, M. Garcia-Parajo, and N. F. van Hulst, "Evolution of near field optical microscopy," in "2010 FUTURE OF INSTRUMENTATION INTERNATIONAL WORKSHOP (FIIW)," (2010).
- [27] A. L. Lereu, F. Lemarchand, and M. Lequime, "Localized measurements of optical thickness variations in femtosecond trimmed structures," in "OPTICAL FABRICATION, TESTING, AND METROLOGY III," , vol. 7102 of *Proceedings of SPIE*, Duparre, A and Geyl, R, ed. (SPIE ; Scottish Optoelect Assoc, 2008), vol. 7102 of *Proceedings of SPIE*. Conference on Optical Fabrication, Testing, and Metrology III, Glasgow, SCOTLAND, SEP 02-04, 2008.
- [28] D. Brissinger, A. L. Lereu, L. Salomon, T. Charvolin, B. Cluzel, C. Dumas, A. Passian, and F. de Fornel, "Discontinuity induced angular distribution of photon plasmon coupling," *OPTICS EXPRESS* **19**, 17750–17757 (2011).
- [29] R. Roche, A. L. Lereu, and P. Dumas, "PREDICTABLE BEHAVIOR OF ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY," in "PHYSICS, CHEMISTRY AND APPLICATIONS OF NANOSTRUCTURES : REVIEWS AND SHORT NOTES," , Borisenko, VE and Gaponenko, SV and Gurin, VS and Kam, CH, ed. (Belarusian State Univ Informat & Radioelectron, Minist Educ Belarus ; Aix Marseille Univ ; Nanyang Technol Univ ; EU FP7 Project BELERA ; Ctr Natl Rech Sci ; Belarusian Republican Fdn Fundamental Res ; Faldes ; Zelnas ; Profess Radio Syst, 2013),

- pp. 480–486. International Conference on Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures (NANOMEETING), Minsk, BYELARUS, MAY 28-31, 2013.
- [30] C. Ndiaye, M. Zerrad, A. L. Lereu, R. Roche, P. Dumas, F. Lemarchand, and C. Amra, “Giant optical field enhancement in multi-dielectric stacks by photon scanning tunneling microscopy,” *APPLIED PHYSICS LETTERS* **103** (2013).
- [31] A. L. Lereu, M. Zerrad, M. Petit, F. de Fornel, and C. Amra, “Multi-dielectric stacks as a platform for giant optical field,” in “ACTIVE PHOTONIC MATERIALS VI,” , vol. 9162 of *Proceedings of SPIE*, Subramania, GS and Foteinopoulou, S, ed. (SPIE, 2014), vol. 9162 of *Proceedings of SPIE*. Conference on Active Photonic Materials VI, San Diego, CA, AUG 17-21, 2014.
- [32] A. L. Lereu, M. Zerrad, and C. Ndiaye, “Scattering losses in multidielectric structures designed for giant optical field enhancement,” *APPLIED OPTICS* **53**, A412–A416 (2014).
- [33] M. Zerrad, A. L. Lereu, C. N’Diaye, F. Lemarchand, and C. Amra, “Bandwidths limitations of giant optical field enhancements in dielectric multi-layers,” *OPTICS EXPRESS* **25**, 14883–14891 (2017).
- [34] A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Passian, and C. Amra, “Surface plasmons and Bloch surface waves : Towards optimized ultra-sensitive optical sensors,” *APPLIED PHYSICS LETTERS* **111** (2017).
- [35] C. Amra, M. Zerrad, F. Lemarchand, A. Lereu, A. Passian, J. A. Zapien, and M. Lequime, “Energy density engineering via zero-admittance domains in all-dielectric stratified materials,” *PHYSICAL REVIEW A* **97** (2018).
- [36] A. L. Lereu, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Niu, V. Aubry, A. Passian, and C. Amra, “Sensitivity of resonance properties of all-dielectric multilayers driven by statistical fluctuations,” *OPTICS EXPRESS* **27**, 30654–30668 (2019).
- [37] L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, B. H. Davison, A. L. Lereu, and T. Thundat, “Optical and plasmonic spectroscopy with cantilever shaped materials,” *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS* **44** (2011).
- [38] L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, B. H. Davison, S. Jung, A. J. Ragauskas, A. L. Lereu, and T. Thundat, “Nanometrology of delignified Populus using mode synthesizing atomic force microscopy,” *NANOTECHNOLOGY* **22** (2011).
- [39] R. H. Farahi, A. M. Charrier, A. Tolbert, A. L. Lereu, A. Ragauskas, B. H. Davison, and A. Passian, “Plasticity, elasticity, and adhesion energy of plant cell walls : nanometrology of lignin loss using atomic force microscopy,” *SCIENTIFIC REPORTS* **7** (2017).

- [40] A. M. Charrier, A. L. Lereu, R. H. Farahi, B. H. Davison, and A. Passian, "Nanometrology of Biomass for Bioenergy : The Role of Atomic Force Microscopy and Spectroscopy in Plant Cell Characterization," *FRONTIERS IN ENERGY RESEARCH* **6** (2018).
- [41] R. H. Farahi, A. L. Lereu, A. M. Charrier, U. C. Kalluri, B. H. Davison, and A. Passian, "Nanomechanics and raman spectroscopy of in situ native carbohydrate storage granules for enhancing starch quality and lignocellulosic biomass production," *ACS Omega* **5**, 2594–2602 (2020).
- [42] D. Bohm and D. Pines, "A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions," *Phys. Rev.* **82**, 625–634 (1951).
- [43] A. W. Blackstock, R. H. Ritchie, and R. D. Birkhoff, "Mean free path for discrete electron energy losses in metallic foils," *Phys. Rev.* **100**, 1078–1083 (1955).
- [44] R. H. Ritchie, "Plasma losses by fast electrons in thin films," *Phys. Rev.* **106**, 874–881 (1957).
- [45] C. J. Powell and J. B. Swan, "Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum," *Phys. Rev.* **115**, 869–875 (1959).
- [46] E. A. Stern and R. A. Ferrell, "Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas," *Phys. Rev.* **120**, 130–136 (1960).
- [47] W. T. Doyle, "Absorption of light by colloids in alkali halide crystals," *Phys. Rev.* **111**, 1067–1072 (1958).
- [48] G. Mie, "Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen," *Annalen der Physik* **111**, 1067 (1908).
- [49] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles* (New York (John Wiley and Sons), London (Chapman and Hall), 1957), 1st ed.
- [50] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and nuclei* volume **216**, 398 (1968).
- [51] E. Kretschmann, "The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons," *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and nuclei* volume **241**, 313 (1971).
- [52] H. Raether, *Surface plasmons on smooth surfaces. In : Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer Tracts in Modern Physics, vol 111. Springer, Berlin, Heidelberg, 1988), 2nd ed.
- [53] T. L. Ferrel, T. A. Callcott, and R. J. Warmack, "Plasmons and surfaces," *American Scientist* **73**, 344 (1985).

- [54] K. Welford, *Surface plasmon-polaritons and their uses* (Optical and Quantum Electronics vol. 23, 1-27, 1991), 2nd ed.
- [55] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons," *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **5**, S16–S50 (2003).
- [56] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, "Nano-optics of surface plasmon polaritons," *Physics Reports* **408**, 131 – 314 (2005).
- [57] E. Ozbay, "Plasmonics : merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science* **189**, 311 (2006).
- [58] S. Volz, *Microscale an Nanoscale Heat Transfer* (Springer Berlin, 2007), 2nd ed.
- [59] G. Baffou, *Thermoplasmonics : Heating Metal Nanoparticles Using Light* (Cambridge Univ. Press, 2018), 1st ed.
- [60] D. Pacifici, H. Lezec, and H. Atwater, "All-optical modulation by plasmonic excitation of cdse quantum dots," *Nature Photonics* **1**, 402 (2007).
- [61] A. Krasavin, K. MacDonald, N. Zheludev, and A. Zayats, "High-contrast modulation of light with light by control of surface plasmon polariton wave coupling," *APPLIED PHYSICS LETTERS* **85**, 3369–3371 (2004).
- [62] M. Righini, A. S. Zelenina, C. Girard, and R. Quidant, "Parallel and selective trapping in a patterned plasmonic landscape," *NATURE PHYSICS* **3**, 477–480 (2007).
- [63] G. Liu, J. Kim, Y. Lu, and L. Lee, "Optofluidic control using photothermal nanoparticles," *NATURE MATERIALS* **5**, 27–32 (2006).
- [64] D. Ross, M. Gaitan, and L. Locascio, "Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye," *ANALYTICAL CHEMISTRY* **73**, 4117–4123 (2001).
- [65] A. M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. A. Drezek, and J. L. West, "Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy," *NANO LETTERS* **7**, 1929–1934 (2007).
- [66] D. Pissuwan, S. Valenzuela, and M. Cortie, "Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles," *TRENDS IN BIOTECHNOLOGY* **24**, 62–67 (2006).
- [67] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Au nanoparticles target cancer," *NANO TODAY* **2**, 18–29 (2007).
- [68] G. Han, P. Ghosh, M. De, and V. M. Rotello, "Drug and gene delivery using gold nanoparticles," *NanoBiotechnology* **3**, 2007 (2007).

- [69] A. Skirtach, C. Dejugnat, D. Braun, A. Susha, A. Rogach, W. Parak, H. Mohwald, and G. Sukhorukov, "The role of metal nanoparticles in remote release of encapsulated materials," *NANO LETTERS* **5**, 1371–1377 (2005).
- [70] V. Garces-Chavez, R. Quidant, P. Reece, G. Badenes, L. Torner, and K. Dholakia, "Extended organization of colloidal microparticles by surface plasmon polariton excitation," *PHYSICAL REVIEW B* **73** (2006).
- [71] L. Cao, D. N. Barsic, A. R. Guichard, and M. L. Brongersma, "Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes," *NANO LETTERS* **7**, 3523–3527 (2007).
- [72] A. Passian and N. Imam, "Nanosystems, edge computing, and the next generation computing systems," *Sensors* **19**, 8410–8426 (2019).
- [73] S. Michel, F. Lemarquis, and M. Lequime, "Determination of thermal and elastic coefficients of optical thin film materials," *Advances in Optical Thin Films III SPIE* **7101**, 71010S (2008).
- [74] S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods," *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8410–8426 (1999).
- [75] X. Chen, Y. Chen, M. Yan, and M. Qiu, "Nanosecond photothermal effects in plasmonic nanostructures," *ACS Nano* **6**, 2550–2557 (2012). PMID : 22356648.
- [76] A. A. Darhuber and S. M. Troian, "Principles of microfluidic actuation by modulation of surface stresses," *Annual Review of Fluid Mechanics* **37**, 425–455 (2005).
- [77] C. Marangoni, "Ueber die ausbreitung der tropfen einer flüssigkeit auf der oberfläche einer anderen," *Annalen der Physik* **219**, 337–354 (1871).
- [78] R. H. Farahi, A. Passian, T. L. Ferrell, and T. Thundat, "Microfluidic manipulation via marangoni forces," *Applied Physics Letters* **85**, 4237–4239 (2004).
- [79] G. L. Liu, J. Kim, Y. Lu, and L. P. Lee, "Optofluidic control using photothermal nanoparticles," *Nature materials* **5**, 27 (2005).
- [80] C. Ndiaye, F. Lemarchand, M. Zerrad, D. Ausserré, and C. Amra, "Optimal design for 100% absorption and maximum field enhancement in thin-film multilayers at resonances under total reflection," *Appl. Opt.* **50**, C382–C387 (2011).
- [81] W. Challener, J. Edwards, R. McGowan, J. Skorjanec, and Z. Yang, "A multilayer grating-based evanescent wave sensing technique," *Sensors and Actuators B : Chemical* **71**, 42 – 46 (2000).

- [82] A. Sinibaldi, N. Danz, E. Descrovi, P. Munzert, U. Schulz, F. Sonntag, L. Dominici, and F. Michelotti, "Direct comparison of the performance of bloch surface wave and surface plasmon polariton sensors," *Sensors and Actuators B : Chemical* **174**, 292 – 298 (2012).
- [83] S. Pirotta, X. G. Xu, A. Delfan, S. Mysore, S. Maiti, G. Dacarro, M. Patrini, M. Galli, G. Guizzetti, D. Bajoni, J. E. Sipe, G. C. Walker, and M. Liscidini, "Surface-enhanced raman scattering in purely dielectric structures via bloch surface waves," *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 6821–6825 (2013).
- [84] K. Toma, E. Descrovi, M. Toma, M. Ballarini, P. Mandracci, F. Giorgis, A. Mateescu, U. Jonas, W. Knoll, and J. Dostálek, "Bloch surface wave-enhanced fluorescence biosensor," *Biosensors and Bioelectronics* **43**, 108 – 114 (2013).
- [85] F. Frascella, S. Ricciardi, P. Rivolo, V. Moi, F. Giorgis, E. Descrovi, F. Michelotti, P. Munzert, N. Danz, L. Napione, M. Alvaro, and F. Bussolino, "A fluorescent one-dimensional photonic crystal for label-free biosensing based on bloch surface waves," *Sensors* **13**, 2011–2022 (2013).
- [86] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials* **9**, 205 (2010).
- [87] W. Wang, S. Wu, K. Reinhardt, Y. Lu, and S. Chen, "Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells," *Nano Letters* **10**, 2012–2018 (2010). PMID : 20446722.
- [88] M. Lonar, T. Yoshie, A. Scherer, P. Gogna, and Y. Qiu, "Low-threshold photonic crystal laser," *Applied Physics Letters* **81**, 2680–2682 (2002).
- [89] K. Vahala, "Optical microcavities," *Nature* **424**, 839–846 (2003).
- [90] S. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature* **428**, 911–918 (2004).
- [91] W.-Y. Lai, R. Xia, Q.-Y. He, P. A. Levermore, W. Huang, and D. D. C. Bradley, "Enhanced solid-state luminescence and low-threshold lasing from starburst macromolecular materials," *Advanced Materials* **21**, 355–360 (2009).
- [92] P. Yeh, A. Yariv, and A. Y. Cho, "Optical surface waves in periodic layered media," *Applied Physics Letters* **32**, 104–105 (1978).
- [93] W. Ng, P. Yeh, P. C. Chen, and A. Yariv, "Optical surface waves in periodic layered medium grown by liquid phase epitaxy," *Applied Physics Letters* **32**, 370–371 (1978).
- [94] P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong, "Electromagnetic propagation in periodic stratified media. i. general theory*," *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 423–438 (1977).

- [95] A. Yariv and P. Yeh, "Electromagnetic propagation in periodic stratified media. ii. birefringence, phase matching, and x-ray lasers *," *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 438–447 (1977).
- [96] N. Ashby and S. C. Miller, "Interference theory of reflection from multilayered media," *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 448–453 (1977).
- [97] F. Ramos-Mendieta and P. Halevi, "Electromagnetic surface modes of a dielectric superlattice : the supercell method," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 370–381 (1997).
- [98] W. M. Robertson and M. S. May, "Surface electromagnetic wave excitation on one-dimensional photonic band-gap arrays," *Applied Physics Letters* **74**, 1800–1802 (1999).
- [99] K. Mehrany, S. Khorasani, and B. Rashidian, "Novel optical devices based on surface wave excitation at conducting interfaces," *Semiconductor Science and Technology* **18**, 582–588 (2003).
- [100] J. Martorell, D. W. L. Sprung, and G. V. Morozov, "Surface TE waves on 1d photonic crystals," *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **8**, 630–638 (2006).
- [101] F. Michelotti, A. Sinibaldi, P. Munzert, N. Danz, and E. Descrovi, "Probing losses of dielectric multilayers by means of bloch surface waves," *Opt. Lett.* **38**, 616–618 (2013).
- [102] L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime, "Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering," *Opt. Express* **20**, 15734–15751 (2012).
- [103] R. C. Nesnidal and T. G. Walker, "Multilayer dielectric structure for enhancement of evanescent waves," *Appl. Opt.* **35**, 2226–2229 (1996).
- [104] R. Sainidou, J. Renger, T. Teperik, M. U. Gonzalez, R. Quidant, and F. J. Garcia de Abajo, "Extraordinary all-dielectric light enhancement over large volumes," *Nano Letters* **10**, 4450–4455 (2010). PMID : 20957982.
- [105] A. Yariv, "Universal relations for coupling of optical power between microresonators and dielectric waveguides," *Electronics Letters* **36**, 321–322 (2000).
- [106] M. Tsang and D. Psaltis, "Reflectionless evanescent-wave amplification by two dielectric planar waveguides," *Opt. Lett.* **31**, 2741–2743 (2006).
- [107] R. Kaiser, Y. Levy, N. Vansteenkiste, A. Aspect, W. Seifert, D. Leipold, and J. Mlynek, "Resonant enhancement of evanescent waves with a thin dielectric waveguide," *Optics Communications* **104**, 234 – 240 (1994).

- [108] G. Labeyrie, A. Landragin, J. V. Zanthier, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, C. Westbrook, and A. Aspect, "Detailed study of a high-finesse planar waveguide for evanescent wave atomic mirrors," *Quantum and Semiclassical Optics : Journal of the European Optical Society Part B* **8**, 603–627 (1996).
- [109] P. C. Ke, X. S. Gan, J. Szajman, S. Schilders, and M. Gu, "Optimizing the strength of an evanescent wave generated from a prism coated with a double-layer thin-film stack," *Bioimaging* **5**, 1–8 (1997).
- [110] M. D. Perry, R. D. Boyd, J. A. Britten, D. Decker, B. W. Shore, C. Shannon, and E. Shults, "High-efficiency multilayer dielectric diffraction gratings," *Opt. Lett.* **20**, 940–942 (1995).
- [111] J. K. Chua and V. Murukeshan, "Resonant amplification of frustrated evanescent waves by single dielectric coating," *Optics Communications* **283**, 169 – 175 (2010).
- [112] E. Descrovi, T. Sfez, L. Dominici, W. Nakagawa, F. Michelotti, F. Giorgis, and H.-P. Herzig, "Near-field imaging of bloch surface waves on silicon nitride one-dimensional photonic crystals," *Opt. Express* **16**, 5453–5464 (2008).
- [113] A. Shalabney and I. Abdulhalim, "Electromagnetic fields distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance sensors," *Sensors and Actuators A : Physical* **159**, 24 – 32 (2010).
- [114] Y. Wan, Z. Zheng, and X. e. a. Shi, "Hybrid plasmon waveguide leveraging bloch surface polaritons for sub-wavelength confinement," *Sci. China Technol. Sci.* **56**, 567–572 (2013).
- [115] R. Badugu, E. Descrovi, and J. R. Lakowicz, "Radiative decay engineering 7 : Tamm state-coupled emission using a hybrid plasmonic–photonic structure," *Analytical Biochemistry* **445**, 1 – 13 (2014).
- [116] Z. Sekkat, S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, S. Refki, H. Ishitobi, Y. Inouye, and S. Kawata, "Plasmonic coupled modes in metal-dielectric multilayer structures : Fano resonance and giant field enhancement," *Opt. Express* **24**, 20080–20088 (2016).
- [117] M. Ballarini, F. Frascella, F. Michelotti, G. Digregorio, P. Rivolo, V. Paeder, V. Musi, F. Giorgis, and E. Descrovi, "Bloch surface waves-controlled emission of organic dyes grafted on a one-dimensional photonic crystal," *Applied Physics Letters* **99**, 043302 (2011).
- [118] M. Ballarini, F. Frascella, E. Enrico, P. Mandracci, N. De Leo, F. Michelotti, F. Giorgis, and E. Descrovi, "Bloch surface waves-controlled fluorescence

- emission : Coupling into nanometer-sized polymeric waveguides," *Applied Physics Letters* **100**, 063305 (2012).
- [119] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters* (Institute of Physics, 2001), 3rd ed.
- [120] M. Lequime, S. L. Nadji, D. Stojcevski, C. Koc, C. Grézes-Besset, and J. Lumeau, "Determination of the optical constants of a dielectric layer by processing in situ spectral transmittance measurements along the time dimension," *Appl. Opt.* **56**, C181–C187 (2017).
- [121] A. Occhicone, A. Sinibaldi, F. Sonntag, P. Munzert, N. Danz, and F. Michelotti, "Study of fluid dynamics at the boundary wall of a microchannel by bloch surface waves," *Opt. Lett.* **44**, 1932–1935 (2017).
- [122] A. L. Stout and D. Axelrod, "Evanescent field excitation of fluorescence by epi-illumination microscopy," *Appl. Opt.* **28**, 5237–5242 (1989).
- [123] D. Axelrod, "Total internal reflection fluorescence microscopy in cell biology," *Nat. Cell. Biol. Suppl. S* **2**, 764–74 (2001).
- [124] Y. Sako and T. Yanagida, "Single-molecule visualization in cell biology," *Nat. Cell. Biol. Suppl. S* **SS1**, SS1–SS5 (2003).
- [125] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess, "Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution," *Science* **313**, 1642–1645 (2006).
- [126] C. Favard, J. Wenger, P. Lenne, and H. Rigneault, "Fcs diffusion laws in two-phase lipid membranes : Determination of domain mean size by experiments and monte carlo simulations," *Biophys J.* **100**, 1242–1251 (2011).
- [127] S. Srivastava, R. Verma, B. Gupta, I. Khalaila, and I. Abdulhalim, "Spr based fiber optic sensor for the detection of vitellogenin : An endocrine disruption biomarker in aquatic environments," *Biosens J* **4**, 114 (2015).
- [128] C. Mariani-Floderer, J.-B. Sibarita, C. Favard, and M. D., "Hunting down hiv-1 gag proteins at the plasma membrane of human t lymphocytes," *AIDS Res Hum Retroviruses* **32**, 658–59 (2016).
- [129] C. Mariani, M. Desdouits, C. Favard, P. Benaroch, and D. M. Muriaux, "Role of gag and lipids during hiv-1 assembly in cd4+ t cells and macrophages," *Frontiers in Microbiology* **5**, 312 (2014).
- [130] J. S. Saad and D. M. Muriaux, "Editorial : Role of lipids in virus assembly," *Frontiers in Microbiology* **6**, 410 (2015).

- [131] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, "New form of scanning optical microscopy," *Phys. Rev. B* **39**, 767–770 (1989).
- [132] J. M. Vigoureux, C. Girard, and D. Courjon, "General principles of scanning tunneling optical microscopy," *Opt. Lett.* **14**, 1039–1041 (1989).
- [133] R. C. Reddick, R. J. Warmack, D. W. Chilcott, S. L. Sharp, and T. L. Ferrell, "Photon scanning tunneling microscopy," *RSI* **61**, 3669 (1990).
- [134] M. A. Unger and D. A. Kossakovski, "Chemical etching of fiber probe," (1999). US Patent 5,985,166.
- [135] M. Garcia-Parajo, T. Tate, and Y. Chen, "Gold-coated parabolic tapers for scanning near-field optical microscopy : fabrication and optimisation," *Ultramicroscopy* **61**, 155 – 163 (1995). Selected Papers from the 3rd International Conference on Near-Field Optics and Related Techniques.
- [136] S. Takahashi, T. Fujimoto, K. Kato, and I. Kojima, "High resolution photon scanning tunneling microscope," *Nanotechnology* **8**, A54–A57 (1997).
- [137] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, "Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens," *Science* **308**, 534–537 (2005).
- [138] G. Liang, X. Chen, and e. a. Zhao, Q., "Achieving pattern uniformity in plasmonic lithography by spatial frequency selection." *Nanophotonics* **7**, 277–286 (2017).
- [139] C. Wang, W. Zhang, Z. Zhao, Y. Wang, P. Gao, Y. Luo, and X. Luo, "Plasmonic structures, materials and lenses for optical lithography beyond the diffraction limit : A review," *micromachines* **7**, 118 (2016).
- [140] L. Salomon, G. Bassou, H. Aourag, J. P. Dufour, F. de Fornel, F. Carcenac, and A. V. Zayats, "Local excitation of surface plasmon polaritons at discontinuities of a metal film : Theoretical analysis and optical near-field measurements," *Phys. Rev. B* **65**, 125409 (2002).
- [141] A. Ruitter, K. van der Werf, J. Veerman, M. Garcia-Parajo, W. Rensen, and N. van Hulst, "Tuning fork shear-force feedback," *Ultramicroscopy* **71**, 149 – 157 (1998).
- [142] D. J. Stephens and V. J. Allan, "Light microscopy techniques for live cell imaging," *Science* **300**, 82 – 87 (2003).
- [143] T. L. X. Michalet, A. N. Kapanidis, "The power and prospects of fluorescence microscopies and spectroscopies," *Annu Rev Biophys Biomol Struct.* p. 161 (2003).
- [144] E. Betzig and R. Chichester, "Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy," *Science* **262**, 1422–1426 (1993).

- [145] W. E. Moerner and M. Orrit, "Illuminating single molecules in condensed matter," *Science* **283**, 1670–1675 (1999).
- [146] W. E. Moerner, "A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry, and biophysics," *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 910–927 (2002).
- [147] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, "Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$," *Applied Physics Letters* **44**, 651–653 (1984).
- [148] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, "Breaking the diffraction barrier : Optical microscopy on a nanometric scale," *Science* **251**, 1468–1470 (1991).
- [149] N. vanHulst, M. Moers, and E. Borgonjen, *Applications of Near Field Optical Microscopy In : Marti O., Moller R. (eds) Photons and Local Probes*, vol. 300 (Springer, Dordrecht, 1995), - ed.
- [150] M. Garcia-Parajo, T. Tate, and Y. Chen, "Single molecule mapping of the optical field distribution of probes for near-field microscopy," *J. Microsc.* **194**, 477 – 482 (1999).
- [151] R. C. Dunn, G. R. Holtom, L. Mets, and X. S. Xie, "Near-field fluorescence imaging and fluorescence lifetime measurement of light harvesting complexes in intact photosynthetic membranes," *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 3094–3098 (1994).
- [152] J. WANG, H. MURAMATSU, and N. YAMAMOTO, *DNA SINGLE MOLECULE IMAGING AND FLUORESCENCE DETECTION USING SNO/AM* (World Scientific, 2000), pp. 61–66.
- [153] M. Hausmann, B. Liebe, B. Perner, M. Jerratsch, K.-O. Greulich, and H. Scherthan, "Imaging of human meiotic chromosomes by scanning near-field optical microscopy (snom)," *Micron* **34**, 441 – 447 (2003).
- [154] J. Xu, T. Chen, J. Sun, J. Guo, and J. Zhao, "Imaging of green fluorescent protein in live plant by scanning near-field optical microscopy," in "International Workshop on Photonics and Imaging in Biology and Medicine," , vol. 4536, Q. Luo, B. Chance, and V. V. Tuchin, eds., International Society for Optics and Photonics (SPIE, 2002), vol. 4536, pp. 49 – 53.
- [155] T.-K. Lim, "Scanning near-field optical microscopy : application to biological sciences," in "Controlling and Using Light in Nanometric Domains," , vol. 4456, A. Lewis, H. K. Wickramasinghe, and K. H. Al-Shamery, eds., International Society for Optics and Photonics (SPIE, 2001), vol. 4456, pp. 8 – 13.

- [156] M. D. Serio, R. Zenobi, and V. Deckert, "Looking at the nanoscale : scanning near-field optical microscopy," *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **22**, 70 – 77 (2003).
- [157] P. G. Gucciardi, *Applications of Scanning Near-Field Optical Microscopy in Life Science* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009), pp. 49–68.
- [158] L. Schermelleh, R. Heintzmann, and H. Leonhardt, "A guide to super-resolution fluorescence microscopy," *Journal of Cell Biology* **190**, 165–175 (2010).
- [159] N. Dickenson, O. Mooren, E. Erickson, and R. Dunn, *Near-Field Scanning Optical Microscopy : A New Tool for Exploring Structure and Function in Biology* (Springer, Cham, 2014), pp. 225–253.
- [160] M. S. Anderson, "Locally enhanced raman spectroscopy with an atomic force microscope," *Applied Physics Letters* **76**, 3130–3132 (2000).
- [161] M. D. Sonntag, E. A. Pozzi, N. Jiang, M. C. Hersam, and R. P. Van Duyne, "Recent advances in tip-enhanced raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 3125–3130 (2014). PMID : 26276323.
- [162] D. Richards, A. Zayats, F. Keilmann, and R. Hillenbrand, "Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362**, 787–805 (2004).
- [163] H. G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele, and R. Guckenberger, "Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe," *Applied Physics Letters* **81**, 5030–5032 (2002).
- [164] H. G. Frey, S. Witt, K. Felderer, and R. Guckenberger, "High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 200801 (2004).
- [165] P. Muhlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, "Resonant optical antennas," *Science* **308**, 1607–1609 (2005).
- [166] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, "Optical antennas," *Adv. Opt. Photon.* **1**, 438–483 (2009).
- [167] T. H. Taminiau, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, " $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence," *Nano Letters* **7**, 28–33 (2007). PMID : 17212435.
- [168] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht, "Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : A tunable superemitter," *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017402 (2005).

- [169] H. Eghlidi, K. G. Lee, X.-W. Chen, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, "Resolution and enhancement in nanoantenna-based fluorescence microscopy," *Nano Letters* **9**, 4007–4011 (2009). PMID : 19886647.
- [170] S. Palomba and L. Novotny, "Near-field imaging with a localized nonlinear light source," *Nano Letters* **9**, 3801–3804 (2009). PMID : 19697892.
- [171] T. S. [van Zanten], A. Cambi, and M. F. Garcia-Parajo, "A nanometer scale optical view on the compartmentalization of cell membranes," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1798**, 777 – 787 (2010). *A Surface View on Membrane Structure, Dynamics and Applications*.
- [172] B. I. de Bakker, A. Bodnár, E. M. H. P. van Dijk, G. Vámosi, S. Damjanovich, T. A. Waldmann, N. F. van Hulst, A. Jenei, and M. F. Garcia-Parajo, "Nanometer-scale organization of the alpha subunits of the receptors for il2 and il15 in human t lymphoma cells," *Journal of Cell Science* **121**, 627–633 (2008).
- [173] M. F. Garcia-Parajo, "Optical antennas focus in on biology," *Nature Photonics* **2**, 201–203 (2008).
- [174] P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas, and G. A. Tuskan, "Poplar as a feedstock for biofuels : A review of compositional characteristics," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **4**, 209–226 (2010).
- [175] R. Singh, A. Shukla, S. Tiwari, and M. Srivastava, "A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **32**, 713 – 728 (2014).
- [176] S. Mohapatra, C. Mishra, S. S. Behera, and H. Thatoi, "Application of pretreatment, fermentation and molecular techniques for enhancing bioethanol production from grass biomass – a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78**, 1007 – 1032 (2017).
- [177] M. S. Doblin, F. Pettolino, and A. Bacic, "Plant cell walls : the skeleton of the plant world," *Funct. Plant Biol.* **37**, 357–381 (2010).
- [178] K. Tocquard, M. Lopez, D. and Decourteix, and et al, *The Molecular Mechanisms of Reaction Wood Induction* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014), pp. 107–138.
- [179] L. Lynd, M. Laser, D. Bransby, and et al., "How biotech can transform biofuels," *Nat Biotechnol* **26**, 169–172 (2008).
- [180] L. J. Gibson, "The hierarchical structure and mechanics of plant materials," *Journal of The Royal Society Interface* **9**, 2749–2766 (2012).

- [181] M. Norgren and H. Edlund, "Lignin : Recent advances and emerging applications," *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **19**, 409 – 416 (2014).
- [182] M. Brodin, M. Vallejos, M. T. Opedal, M. C. Area, and G. Chinga-Carrasco, "Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – a review," *Journal of Cleaner Production* **162**, 646 – 664 (2017).
- [183] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, and M. R. Kessler, "Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications : A review," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2**, 1072–1092 (2014).
- [184] M. H. Studer, J. D. DeMartini, M. F. Davis, R. W. Sykes, B. Davison, M. Keller, G. A. Tuskan, and C. E. Wyman, "Lignin content in natural populus variants affects sugar release," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 6300–6305 (2011).
- [185] M. E. Himmel, S.-Y. Ding, D. K. Johnson, W. S. Adney, M. R. Nimlos, J. W. Brady, and T. D. Foust, "Biomass recalcitrance : Engineering plants and enzymes for biofuels production," *Science* **315**, 804–807 (2007).
- [186] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, "The path forward for biofuels and biomaterials," *Science* **311**, 484–489 (2006).
- [187] V. Mirabet, P. Das, A. Boudaoud, and O. Hamant, "The role of mechanical forces in plant morphogenesis," *Annual Review of Plant Biology* **62**, 365–385 (2011). PMID : 21332360.
- [188] M. C. McCann and N. C. Carpita, "Biomass recalcitrance : a multi-scale, multi-factor, and conversion-specific property," *Journal of Experimental Botany* **66**, 4109–4118 (2015).
- [189] D. Haefliger, J. M. Plitzko, and R. Hillenbrand, "Contrast and scattering efficiency of scattering-type near-field optical probes," *Applied Physics Letters* **85**, 4466–4468 (2004).
- [190] T. Taubner, R. Hillenbrand, and F. Keilmann, "Nanoscale polymer recognition by spectral signature in scattering infrared near-field microscopy," *Applied Physics Letters* **85**, 5064–5066 (2004).
- [191] N. Maghelli, M. Labardi, S. Patanè, F. Irrera, and M. Allegrini, "Optical near-field harmonic demodulation in apertureless microscopy," *Journal of Microscopy* **202**, 84–93 (2001).

- [192] T. Taubner, Feilmann, and R. Hillenbrand, "Nanoscale-resolved subsurface imaging by scattering-type near-field optical microscopy," *Opt. Express* **13**, 8893–8899 (2005).
- [193] N. Ocelic, A. Huber, and R. Hillenbrand, "Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy," *Applied Physics Letters* **89**, 101124 (2006).
- [194] F. Huth, A. Govyadinov, S. Amarie, W. Nuansing, F. Keilmann, and R. Hillenbrand, "Nano-ftir absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20nm spatial resolution," *Nano Letters* **12**, 3973–3978 (2012). PMID : 22703339.
- [195] I. Amenabar, S. Poly, and W. e. a. Nuansing, "Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy," *Nat Commun* **4**, 2890 (2013).
- [196] V. Stanic, F. C. B. Maia, R. d. O. Freitas, F. E. Montoro, and K. Evans-Lutterodt, "The chemical fingerprint of hair melanosomes by infrared nano-spectroscopy," *Nanoscale* **10**, 14245–14253 (2018).
- [197] D. Tranca, S. Stanciu, and R. e. a. Hristu, "High-resolution quantitative determination of dielectric function by using scattering scanning near-field optical microscopy," *Sci Rep* **5**, 11876 (2015).
- [198] E. A. Muller, B. Pollard, H. A. Bechtel, P. van Blerkom, and M. B. Raschke, "Infrared vibrational nanocrystallography and nanoimaging," *Science Advances* **2** (2016).
- [199] K. P. Gaikovich, "Subsurface near-field scanning tomography," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 183902 (2007).
- [200] L. Tetard, A. Passian, and T. Thundat, "New modes for subsurface atomic force microscopy through nanomechanical coupling," *Nature Nanotech* **5**, 105–109 (2010).
- [201] L. Tetard, A. Passian, R. H. Farahi, T. Thundat, and B. Davison, "Opto-nanomechanical spectroscopic material characterization," *Nature Nanotech* **10**, 870–877 (2015).
- [202] T. Taubner, F. Keilmann, and R. Hillenbrand, "Effect of tip modulation on image contrast in scattering-type near-field optical microscopy," *Journal of the Korean Physical Society* **47**, S213–S216 (2005).
- [203] A. A. Govyadinov, S. Mastel, F. Golmar, A. Chuvilin, P. S. Carney, and R. Hillenbrand, "Recovery of permittivity and depth from near-field data as a step toward infrared nanotomography," *ACS Nano* **8**, 6911–6921 (2014). PMID : 24897380.