

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 avril 2005 (14.04.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/033335 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C12Q 1/68
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/050494
- (22) Date de dépôt international : 7 octobre 2004 (07.10.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
03 50663 9 octobre 2003 (09.10.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33 rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHATON, Patrick [FR/FR]; "Loutre", F-38570 Theys (FR). BIJEON, Jean-Louis [FR/FR]; 31 rue des Terres Roses, F-10150 Lavau (FR). ROYER, Pascal [FR/FR]; 1 rue des Cordeliers, F-10000 Troyes (FR). ADAM, Pierre Michel [FR/FR]; 319 rue de l'Eglise, F-10320 Sommeval (FR).
- (74) Mandataire : LEHU, Jean; BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

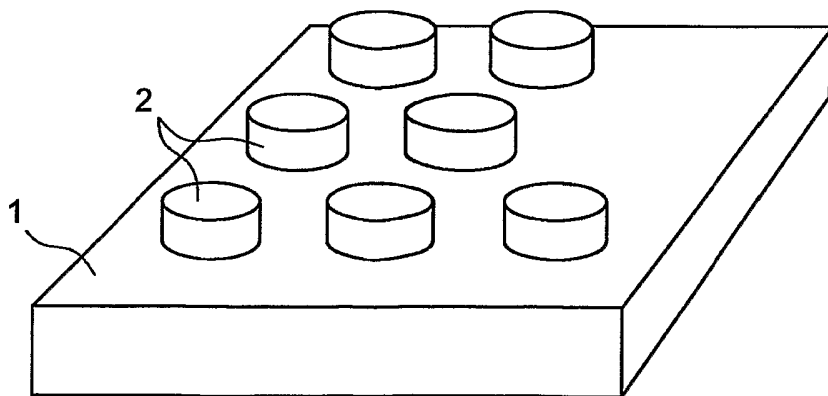
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MICROSENSORS AND NANOSENSORS FOR CHEMICAL AND BIOLOGICAL SPECIES WITH SURFACE PLASMONS

(54) Titre : MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPÈCES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE



(57) Abstract: The invention relates to a microsensor or nanosensor for chemical or biological species with surface plasmons. The inventive sensor comprises studs (2) which are distributed over the surface of a support (1), said studs (2) measuring less than 1 μm. Moreover, the studs are made from an electrically-conductive material and can immobilise the chemical or biological species.

(57) Abrégé : L'invention concerne un micro-capteur ou un

nano-capteur d'espèces chimiques ou biologiques à plasmons de surface comprenant des plots (2) répartis à la surface d'un support (1), les plots (2) comprenant un matériau électriquement conducteur et étant aptes à immobiliser lesdites espèces chimiques ou biologiques, les plots (2) ayant une dimension inférieure à 1 μm.

WO 2005/033335 A2

**MICRO-CAPTEURS ET NANO-CAPTEURS D'ESPECES CHIMIQUES ET
BIOLOGIQUES A PLASMONS DE SURFACE**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne de nouveaux capteurs d'espèces chimiques et biologiques à plasmons de surface localisés.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les plasmons de surface sont des modes électromagnétiques se propageant sur une surface conductrice métallique et qui sont la conséquence d'une oscillation longitudinale de la densité de charges due
15 au mouvement collectif des électrons situés à la surface du métal. Les plasmons de surface peuvent être excités optiquement. On met ainsi en évidence des résonances qui sont directement liées aux divers modes de propagation des plasmons de surface.

20 Les plasmons de surface qui peuvent être excités sont dits « délocalisés » ou « localisés ». On les distingue principalement par leur longueur de propagation.

Les utilisations les plus fréquentes, dans
25 l'état de l'art actuel, concernent préférentiellement les plasmons de surface délocalisés qui se propagent sur des distances supérieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice, typiquement de l'ordre de 0,5 micromètre dans le domaine du visible.

Les plasmons de surface localisés sont des ondes qui se propagent sur des distances inférieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice, c'est-à-dire sur des distances submicroniques, voire
5 nanométriques.

Les plasmons de surface sont fortement sensibles aux diverses caractéristiques du milieu environnant. Il est ainsi possible de déterminer, par exemple, les propriétés physico-chimiques d'une ou
10 plusieurs molécules ou de nano-objets déposés sur une surface métallique sur laquelle se propage un plasmon de surface préalablement excité et de réaliser ainsi des détecteurs chimiques et biologiques.

Plusieurs configurations existent pour
15 exciter un plasmon de surface délocalisé. La configuration la plus employée est celle de Kretschmann. Dans cette configuration, une première face d'un prisme est recouverte d'une très mince couche métallique, en or ou en argent, destinée à être mise en
20 contact avec des espèces chimiques ou biologiques à détecter. Un faisceau de lecture est transmis à travers une des faces obliques d'un prisme en verre à réflexion totale interne. Ce faisceau est réfléchi partiellement sur l'interface verre/métal en direction d'un
25 détecteur, une partie de l'énergie du faisceau étant absorbée par le métal. La réflexion totale ayant lieu à l'interface métal/air s'accompagne de la formation d'une onde évanescente qui excite un plasmon de surface à cette même interface. L'excitation du plasmon de
30 surface ne peut se faire que sous certains angles d'illumination. Lorsqu'un plasmon de surface est

excité, l'intensité du faisceau lumineux recueilli par le détecteur décroît du fait de l'énergie transférée au plasmon. En fonction de l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la première face du prisme, il se forme un minimum profond dans l'intensité du faisceau lumineux recueilli par le détecteur. Cet angle dépend très fortement du profil de l'indice de réfraction de la surface métallisée, dans l'épaisseur du champ évanescent. Cet indice de réfraction change en fonction des substances adsorbées sur la couche métallique. L'angle de résonance, correspondant à la formation d'un plasmon de surface, est donc représentatif des substances adsorbées. Il est également possible, à angle d'incidence fixe, d'adapter la longueur d'onde d'excitation à la résonance plasmon.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a été réalisée pour améliorer la résolution des capteurs d'espèces chimiques ou biologiques existants. Elle met en œuvre des plots répartis à la surface d'un support et aptes à immobiliser des espèces chimiques ou biologiques. La taille et la forme des plots, ainsi que leur répartition, peuvent être prévues pour permettre une résolution à l'échelle des nanomètres. Dans le cadre de l'invention, les plasmons de surface localisés sont particulièrement mis en œuvre.

D'un point de vue général, on met en évidence, selon l'invention, les modifications des caractéristiques des plasmons de surface dues à un changement des propriétés optiques du milieu

environnant par suite de l'adsorption d'espèces chimiques ou biologiques sur des substrats métalliques. Également selon l'invention, sont identifiées les espèces biochimiques adsorbées sur les plots par spectroscopie Raman exaltée de surface, cette exaltation et par conséquent ce type de spectroscopie étant possible grâce aux résonances plasmons des plots métalliques.

L'invention a donc pour objet un micro-capteur ou un nano-capteur d'espèces chimiques ou biologiques à plasmons de surface, caractérisé en ce qu'il comprend des plots répartis à la surface d'un support, les plots comprenant au moins un matériau électriquement conducteur et étant aptes à immobiliser lesdites espèces chimiques ou biologiques, les plots ayant une dimension inférieure à 1 μm .

Dans le cadre de la présente invention, les nano-capteurs sont définis comme étant ceux dont les plots ont une dimension inférieure à 0,5 μm (dimension correspondant approximativement à la limite de diffraction expérimentale d'un système optique) et les micro-capteurs sont ceux dont les plots ont une dimension supérieure à 0,5 μm .

Avantageusement, les plots sont répartis à la surface du support selon une matrice bidimensionnelle.

Les plots peuvent avoir une section transversale (c'est-à-dire dans un plan parallèle à la surface du support) en forme de cercle ou d'ellipse. Si le capteur est un micro-capteur, la section des plots a sa plus grande dimension comprise entre 0,5 μm et 1 μm .

Si le capteur est un nano-capteur, la section des plots a sa plus grande dimension inférieure à 0,5 μm .

Le micro-capteur ou le nano-capteur peut comprendre au moins deux réseaux de plots, la forme de la section des plots de l'un des réseaux étant différente de la forme de la section des plots de l'autre réseau.

Le matériau électriquement conducteur des plots peut être de l'or ou de l'argent.

Les plots peuvent être formés par la superposition d'au moins deux couches métalliques différentes. Ils peuvent aussi être formés par la superposition d'une couche métallique solidaire du support et d'une couche ultramince (quelques nm d'épaisseur) d'un matériau permettant l'accrochage des espèces chimiques ou biologiques.

La surface du support peut être une surface d'un matériau choisi parmi les matériaux diélectriques, les matériaux semiconducteurs et les matériaux métalliques.

Avantageusement, le micro-capteur ou le nano-capteur comprend en outre des moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur. Ces moyens peuvent comprendre un film métallique mince directement déposé sur ladite surface du support. Une mince couche diélectrique peut être intercalée entre le film mince métallique et les plots afin d'ajuster la résonance plasmon en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique. Ces moyens peuvent comprendre un guide d'onde planaire destiné à véhiculer un mode électromagnétique guidé, ce guide d'onde planaire étant

réalisé à la surface ou sous la surface du support et sous les plots. Ils peuvent être constitués par le regroupement de plots, la distance séparant ces plots regroupés étant suffisamment faible pour permettre un couplage électromagnétique entre les plots regroupés. Si les plots ont une section en forme d'ellipse, ces moyens peuvent être constitués par la faible distance séparant une extrémité d'un plot selon le grand axe de l'ellipse de l'extrémité du plot adjacent selon le grand axe de l'ellipse, cette faible distance permettant un couplage électromagnétique entre les plots.

Les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur peuvent comprendre au moins une particule associée à un plot. Cette particule peut être une particule fixée auxdites espèces chimiques ou biologiques. Elle peut être fixée à un objet destiné à être placé à proximité d'un plot. Cet objet peut être la pointe d'un microscope optique en champ proche. Cette particule peut être métallique, la sensibilité est alors renforcée par le couplage entre les résonances plasmons du plot et de la particule. Elle peut être constituée d'un matériau fluorescent, l'émission de fluorescence étant alors exacerbée par la résonance plasmon du plot correspondant.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donné à titre

d'exemple non limitatif, accompagnée des dessins annexés parmi lesquels :

- la figure 1 est une vue illustrant le principe de fonctionnement d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon l'invention,

- la figure 2 est une vue en perspective d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon la présente invention,

- la figure 3 est une vue regroupant d'autres variantes de réalisation d'un nano-capteur selon la présente invention,

- la figure 4 est une vue de dessus d'un micro-capteur ou d'un nano-capteur selon la présente invention,

- la figure 5 est une vue de dessus d'un autre micro-capteur ou d'un autre nano-capteur selon la présente invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

L'invention va d'abord être décrite en relation avec les figures 1 et 2. La figure 1 illustre le principe de fonctionnement de l'invention tandis que la figure 2 est une vue en perspective d'un capteur selon la présente invention.

Des plots métalliques 2, par exemple en or ou en argent, sont formés à la surface d'un support 1. Le support 1 peut être de nature quelconque : en matériau diélectrique (par exemple en verre), semiconducteur (par exemple en silicium) ou métallique (par exemple une mince couche d'or déposée sur une lame de verre). Les plots sont répartis selon une matrice

bidimensionnelle. Ils sont aptes à adsorber, sur leur face supérieure, des espèces chimiques ou biologiques telles que des brins d'ADN.

Dans le cas d'un micro-capteur, les plots 2
5 peuvent être des plots cylindriques de 0,5 à 1 micromètre de diamètre, séparés centre à centre par des distances de l'ordre de quelques μm à quelques centaines de μm (par exemple de 5 μm à 300 μm). L'épaisseur des plots peut être comprise entre 20 et
10 500 nm.

Dans le cas d'un nano-capteur, le diamètre des plots est généralement inférieur à 0,5 μm et leur distance centre à centre peut être comprise entre 0,5 μm et 0,5 μm . L'épaisseur des plots peut être comprise
15 entre 10 nm et 100 nm.

L'éclairage 5 des surfaces des plots métalliques à étudier ainsi que la détection des signaux optiques issus de ces plots sont effectuées soit par un microscope optique confocal, cependant à
20 titre non exclusif, préférentiellement dans le cas de plots de taille micrométrique, soit par un microscope optique en champ proche ou à sonde locale (SNOM pour « Scanning Near Field Optical Microscope »). Des paramètres d'éclairage particuliers (polarisation,
25 angle d'incidence, longueur d'onde de la source lumineuse excitatrice) permettent l'excitation des plasmons de surface à l'échelle des plots.

Pour l'éclairage 5, on peut envisager la possibilité de créer un continuum de lumière blanche
30 par effets non linéaires (auto-modulation de phase, effet Raman stimulé) dans une fibre optique à partir

d'une source laser à impulsions femtoseconde permet de disposer en sortie de fibre optique d'une source de lumière blanche à spectre visible, spatialement confinée et d'intensité suffisante pour l'illumination
5 des échantillons dans une configuration d'optique en champ proche. A titre d'exemple non limitatif, un laser Titane-Saphir, émettant à une longueur d'onde de 800 nm des impulsions de 150 fs, peut être couplé à une fibre à cristaux photoniques de diamètre de cœur de 3 μm et
10 créer un continuum de lumière blanche de 200 mW de puissance.

On peut également envisager un éclairage des plots à travers un prisme à réflexion totale permettant par un éclairage sous onde évanescente
15 d'augmenter le rapport signal sur bruit de la détection.

Une analyse en longueur d'onde de chaque plot permet une signature plasmon du plot concerné avec ou sans espèces adsorbées. Un spectre de référence est
20 effectué au-dessus d'un plot vierge de toute espèce adsorbée. Un deuxième spectre est effectué après adsorption des espèces. Le décalage spectral entre les deux résonances plasmon permet de détecter la présence et la diversité d'espèces chimiques ou biologiques
25 adsorbées sur chaque plot, ainsi que d'évaluer leur concentration. L'étude de l'échantillon complet peut se faire soit par un balayage du faisceau lumineux au-dessus de l'échantillon fixe, soit par un balayage de l'échantillon sous le faisceau lumineux fixe. Les
30 spectres Raman exalté obtenus par une analyse spectroscopique Raman réalisée au-dessus de chaque plot

permettent l'identification des espèces chimiques adsorbées sur les plots.

Des particules métalliques 4 (figure 1), comme par exemple, à titre non limitatif, des sphères d'or ou d'argent de quelques nanomètres de diamètre, solidaires de certaines des espèces biologiques ou chimiques à tester peuvent être utilisées comme marqueurs. Ces particules 4 augmentent la sensibilité de la détection en renforçant le décalage en longueur d'onde des résonances plasmons grâce à un couplage des plasmons localisés de ces particules avec ceux des plots correspondants et en améliorant le rapport signal sur bruit de la détection.

A titre d'exemple non limitatif, un réseau de plots suivant l'invention est lithographié sur un substrat de 1 X 1 mm² de surface environ comprenant 10 000 plots cylindriques de diamètre sub-micromique, 200 nm de hauteur, espacés centre à centre de 10 micromètres.

La figure 3 est une vue regroupant d'autres variantes de réalisation d'un nano-capteur selon la présente invention. Il s'agit d'une structure de capteur à plasmons de surface localisés particulièrement adaptée à la caractérisation sub-micronique d'objets chimiques ou biologiques.

Le nano-capteur schématisé sur la figure 3 est constitué d'un réseau de nanoplots métalliques de très faibles dimensions formées sur un substrat et sur lesquels sont adsorbées les espèces à détecter. A titre d'exemple non limitatif, le réseau de plots suivant l'invention est lithographié sur un

substrat de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de surface environ comprenant 400 plots cylindriques de 50 nm de diamètre, 20 nm de hauteur et espacés centre à centre de 500 nm.

On utilise préférentiellement, mais à titre non limitatif, des nanoplots 12 de forme cylindrique à section circulaire ou elliptique, d'une dimension typique de quelques dizaines de nm (de 20 à 100 nm), d'une hauteur de 10 à 20 nm et espacés d'environ 100 nm à 500 nm. Ces plots sont réalisés préférentiellement par la technique de lithographie électronique (réalisation de plots en PMMA par insolation par des électrons suivie d'une métallisation, et enfin d'un « lift-off »). Les figures 4 et 5 montrent respectivement un réseau de plots cylindriques (cylindres de révolution) en or 22 de diamètre 100 nm et de hauteur 70 nm, espacés centre à centre de 300 nm, et un réseau de plots à section en forme d'ellipse, en or 32 de hauteur 50 nm, de grand axe 65 nm et de petit axe 40 nm, espacés entre petits axes de 150 nm et espacés entre grands axes de 200 nm. Il est possible d'ajuster les longueurs d'onde des résonances plasmons en modifiant la taille et/ou la forme des plots. L'ajustement de cette longueur d'onde de résonance à la longueur d'onde d'excitation d'un laser permet d'augmenter la sensibilité de détection dans le cas d'une identification des espèces biochimiques par spectroscopie Raman exaltée de surface. L'ajustement de la longueur d'onde de résonance des plots à la longueur d'onde d'absorption ou d'émission (de fluorescence) de particules fluorescentes 19 (boîtes quantiques ou molécules organiques, à titre non limitatif), jouant le

rôle de marqueurs et pouvant aussi être fixées sur les espèces biochimiques permet également d'augmenter le signal de fluorescence émis par les marqueurs.

Le capteur peut également être constitué de plusieurs réseaux de particules de nanoplots fabriqués sur un même substrat, chaque réseau ayant ses propres caractéristiques géométriques. Par exemple, à titre non limitatif, les réseaux des figures 4 et 5 peuvent être réalisés sur un même substrat. Ainsi chaque réseau aura sa propre signature plasmon à une longueur d'onde définie. Par exemple, à titre non limitatif, la longueur d'onde de résonance de chaque réseau peut être ajustée à la longueur d'onde de plusieurs lasers pour identifier les espèces par spectroscopie Raman ou à la longueur d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence de plusieurs marqueurs.

Les nanoplots, de forme cylindrique (à section en forme de cercle ou d'ellipse), à titre non limitatif, peuvent présenter une structure multicouche afin de permettre le greffage de molécules qui ne pourraient pas être directement greffées sur une surface métallique ou afin d'augmenter la sensibilité et/ou l'accordabilité en longueur d'onde du capteur. Dans le premier cas, (greffage de molécules) par exemple, à titre non limitatif, un plot cylindrique de 100 nm de diamètre peut être constitué de deux couches, une couche inférieure de 50 nm d'or et une couche supérieure de 3 nm de silicium. Dans le second cas (sensibilité et/ou accordabilité), par exemple, à titre non limitatif, un plot cylindrique de 100 nm de diamètre peut être constitué de deux couches

métalliques, une couche inférieure de 20 nm d'argent et une couche supérieure de 10 nm d'or.

Des particules métalliques 14, par exemple à titre non limitatif des sphères d'or dont le diamètre est typiquement de quelques nm, peuvent être attachées sur les espèces chimiques ou biologiques elles-mêmes pour augmenter la sensibilité de la détection par couplage entre les résonances plasmons des plots 12 et celles des particules métalliques.

Des supports spécifiques sur lesquels sont déposés les plots peuvent également augmenter la sensibilité du capteur par couplages entre les plots et un mode électromagnétique guidé. Par exemple, à titre non limitatif, des plots métalliques peuvent être déposés à la surface d'un guide d'onde planaire ou confiné 17 ou sur un film mince métallique présentant des résonances associées à l'excitation de plasmons de surface.

Pour augmenter la sensibilité du capteur le motif du réseau peut être constitué de plusieurs sous-structures métalliques 18 (voir la figure 3) couplées électromagnétiquement entre elles. Ce couplage renforce le champ électromagnétique local associé à la résonance plasmon et donc la sensibilité de la détection. Ce couplage sera d'autant plus fort que les sous-structures seront rapprochées. Il sera également plus fort pour des sous-structures dont les plots ont des sections en forme d'ellipses alignées suivant leur grand axe, grâce aux champs très intenses créés par effet de pointe au voisinage du faible rayon de courbure terminal du grand axe. Par exemple, le motif

du réseau peut être composé de trois nanoplots à section en ellipse couplés 18, alignés suivant leur grand axe, de grand axe 65 nm et de petit axe 40 nm, distants de quelques nm, à titre non limitatif.

5 D'autres objets, particules sphériques fluorescentes (boîtes quantiques ou sphères de latex dopées de colorants organiques par exemple) ou molécules fluorescentes 19, jouant le rôle de marqueurs, peuvent aussi être fixées sur les espèces et
10 ainsi permettre d'augmenter la sensibilité de la détection de la modification de la résonance plasmon des plots lorsque celle-ci est voisine de la longueur d'onde pour laquelle l'absorption des particules ou des molécules 19 est maximale. La perturbation de la
15 résonance plasmon du plot est plus forte en présence d'une espèce absorbante qu'en présence d'une espèce non absorbante.

La détection du signal optique à l'échelle de plots nanométriques c'est-à-dire à une échelle sub-
20 longueur d'onde s'effectue préférentiellement à l'aide d'un microscope confocal si la distance entre plots est supérieure au micromètre (en deçà, le confocal subit la limite de diffraction) et à l'aide d'un microscope optique en champ proche du type SNOM (pour « Scanning
25 Near Field Optical Microscope ») si la distance entre plots est inférieure au micromètre et à titre non limitatif dans une configuration à sonde sans ouverture.

Une pointe métallique du SNOM à sonde sans
30 ouverture 21 dans des conditions d'éclairage particulières peut engendrer par effet de pointe une

exaltation du champ électromagnétique dans le voisinage de celle-ci renforçant ainsi l'intensité lumineuse à proximité des nano-objets à détecter. Cette pointe permet également, par couplage de sa résonance plasmon, si le matériau constitutif de cette pointe le permet, avec celle du nano-plot métallique 12 et éventuellement celle d'un marqueur métallique 14, des décalages de résonance en longueur d'onde encore plus marqués du système constitué par la pointe, le plot et le marqueur, donc une meilleure sensibilité de la détection optique à l'échelle sub-longueur d'onde. Le rapport signal sur bruit de la détection du signal de champ proche peut être amélioré en faisant vibrer verticalement la sonde au-dessus de l'échantillon. Ainsi, à l'aide d'une détection synchrone ou d'un compteur de photons à deux portes, les champs évanescents confinés au voisinage des plots, permettant la détection de la résonance plasmon avec une haute résolution spatiale, seront extraits du bruit de fond constitué par la diffusion provenant de la surface éclairée. Dans le cas d'une détection synchrone le signal est démodulé à la fréquence de vibration de la sonde. Dans le cas d'un double compteur de photons, une porte temporelle est ouverte successivement en position basse et en position haute de la vibration de la pointe, le système opérant ensuite une soustraction des deux signaux renforçant ainsi la détection de champs confinés.

Suivant un autre mode d'exploitation de l'invention, on utilise, comme il est montré sur la figure 3, une sonde SNOM sans ouverture (à titre non

limitatif) 21 à l'extrémité de laquelle une particule métallique ou fluorescente 20 de très faible taille (typiquement quelques nm) a été fixée. Cette particule lorsqu'elle est fluorescente peut être, à titre non
5 limitatif une molécule ou une boîte quantique fluorescente, et lorsqu'elle est métallique une sphère d'or ou d'argent de quelques nm de diamètre.

Cette particule métallique 20 présente sous une excitation optique 15 des résonances optiques liées
10 à l'excitation de plasmons de surface localisés. Il en résulte au voisinage de la particule 20 sous l'influence des espèces 13 à détecter et à caractériser une modification de la résonance plasmon de la particule 20 mise en évidence par le système de
15 détection du SNOM.

L'exaltation du champ électromagnétique dans le voisinage de la particule 20 peut être renforcée par un couplage entre les résonances plasmons de la particule 20, celles des plots cylindriques à
20 section en forme de cercle ou d'ellipse 12 ou 18, éventuellement les résonances des marqueurs 14 et le mode électromagnétique guidé 17.

Dans le cas d'une particule fluorescente, la présence d'espèces biochimiques modifie l'intensité
25 et la durée de vie de fluorescence de cette particule. Ainsi, selon la présence ou non des espèces 13 recherchées, les caractéristiques du rayonnement de fluorescence de la particule 20 sont modifiées. La sensibilité de la détection de fluorescence peut être
30 renforcée par la présence des plots 16 si la longueur d'onde de résonance plasmon de ces plots est ajustée à

la longueur d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence de la particule 20. La particule fluorescente 20 peut être également utilisée pour renforcer la modification de la résonance plasmon des plots 16 induite par les espèces 13.

Il est à noter que l'invention peut être exploitée en milieu liquide, c'est-à-dire si les espèces chimiques ou biologiques sont dans une solution.

REVENDICATIONS

1. Micro-capteur ou nano-capteur d'espèces chimiques ou biologiques (3, 13) à plasmons de surface, caractérisé en ce qu'il comprend des plots (2, 12, 22, 5 32) répartis à la surface d'un support (1, 11), les plots comprenant au moins un matériau électriquement conducteur et étant aptes à immobiliser lesdites espèces chimiques ou biologiques, les plots ayant une 10 dimension inférieure à 1 μm .

2. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les plots (2, 12, 22, 32) sont répartis à la surface du support (1, 15 11) selon une matrice bidimensionnelle.

3. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les plots ont une section en forme de cercle ou 20 d'ellipse.

4. Micro-capteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la section des plots a sa plus grande dimension comprise entre 0,5 μm et 1 μm . 25

5. Nano-capteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la section des plots a sa plus grande dimension inférieure à 0,5 μm .

6. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce 30

qu'il comprend au moins deux réseaux de plots, la forme de la section des plots de l'un des réseaux étant différente de la forme de la section des plots de l'autre réseau.

5

7. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit matériau électriquement conducteur est de l'or ou de l'argent.

10

8. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les plots sont formés par la superposition d'au moins deux couches métalliques différentes.

15

9. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les plots sont formés par la superposition d'une couche métallique solidaire du support et d'une
20 couche ultramince d'un matériau permettant l'accrochage des espèces chimiques ou biologiques.

10. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé
25 en ce que ladite surface du support est une surface d'un matériau choisi parmi les matériaux diélectriques, les matériaux semiconducteurs et les matériaux métalliques.

30 11. Micro-capteur ou nano-capteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé

en ce qu'il comprend en outre des moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur.

5 12. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur comprennent un film métallique mince déposé sur ladite surface du support.

10 13. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'une mince couche diélectrique est intercalée entre le film métallique mince et les plots afin d'ajuster la résonance plasmon en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique.

15 14. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur comprennent un guide d'onde planaire (17) destiné à véhiculer un mode électromagnétique guidé, ce guide d'onde planaire étant réalisé à la surface ou sous la surface du support (11) et sous les plots (12).

25 15. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur sont constitués par le regroupement de plots (18), la distance séparant ces plots regroupés étant suffisamment faible pour permettre un couplage
30 électromagnétique entre les plots regroupés.

16. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que, les plots ayant une section en forme d'ellipse, les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur sont constitués par la faible distance séparant une extrémité d'un plot selon le grand axe de l'ellipse de l'extrémité du plot adjacent selon le grand axe de l'ellipse, cette faible distance permettant un couplage électromagnétique entre les plots.

10

17. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens permettant d'augmenter la sensibilité du capteur comprennent au moins une particule associée à un plot.

15

18. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite particule est choisie dans le groupe constitué des particules métalliques et des particules fluorescentes.

20

19. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite particule est une particule (14) fixée auxdites espèces chimiques ou biologiques.

25

20. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite particule (20) est fixée à un objet destiné à être placé à proximité d'un plot.

30

21. Micro-capteur ou nano-capteur selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit objet est la pointe (21) d'un microscope optique en champ proche.

5 22. Utilisation du micro-capteur ou du nano-capteur selon l'une quelconque des revendications précédentes pour faire de la spectroscopie Raman au niveau de la détection par un système de lecture pour l'identification d'espèces chimiques ou biologiques
10 immobilisées sur les plots du micro-capteur ou du nano-capteur.

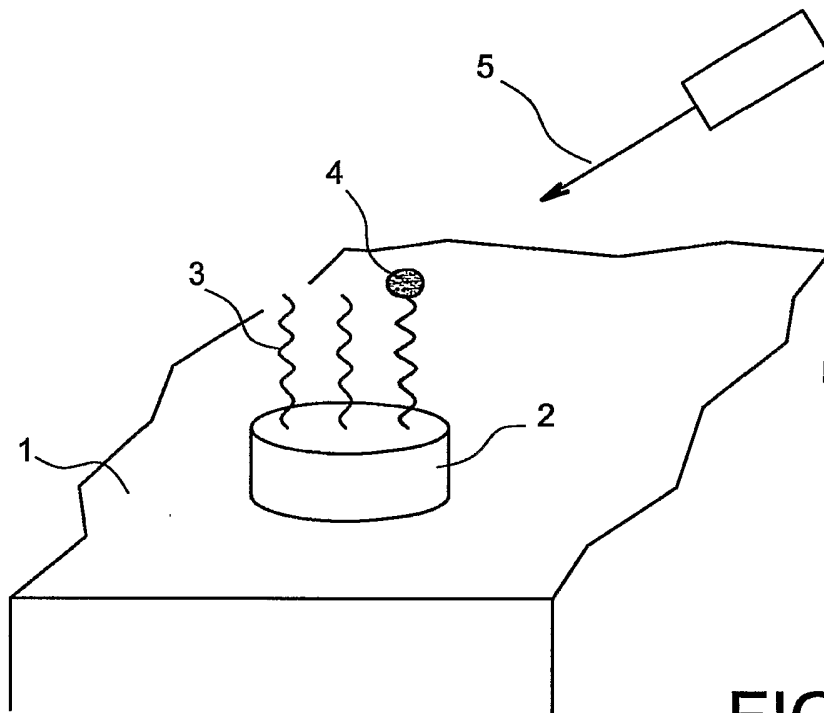


FIG. 1

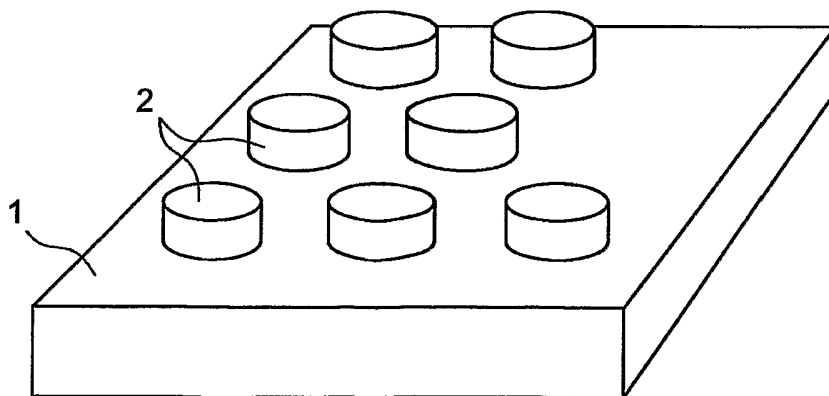


FIG. 2

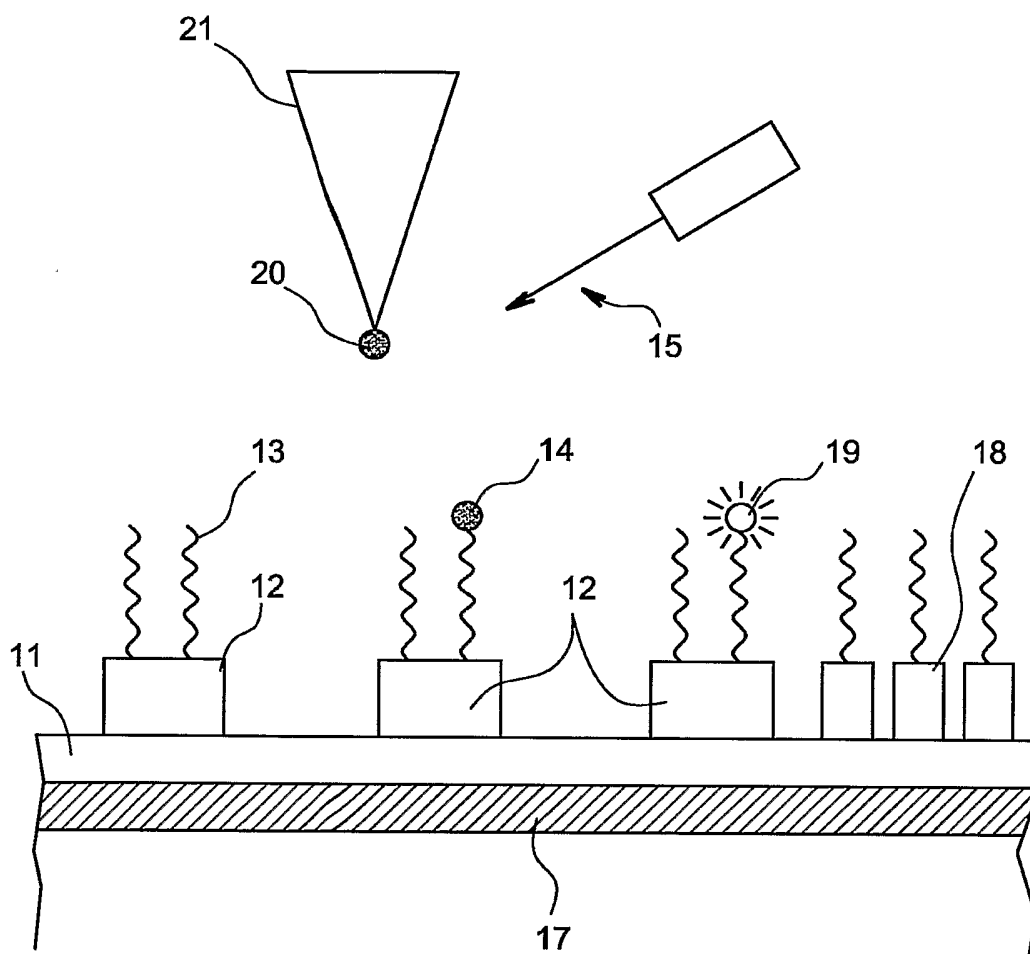


FIG. 3

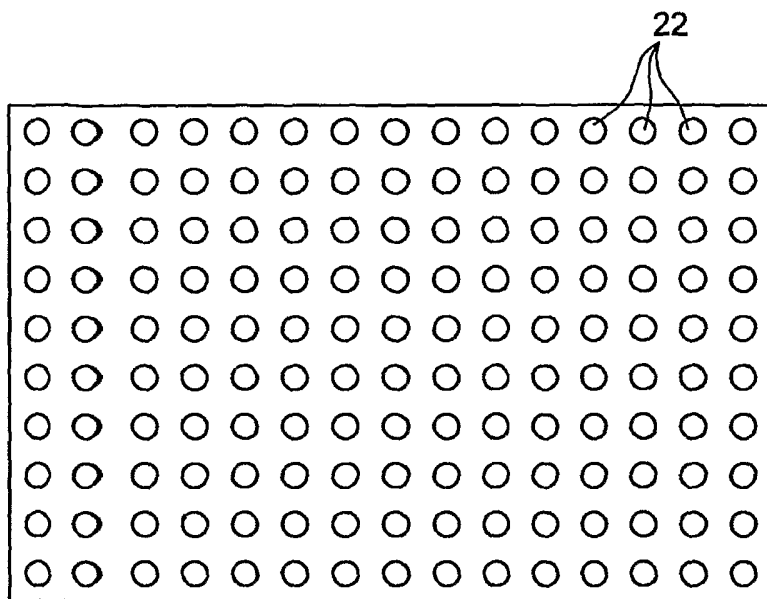


FIG. 4

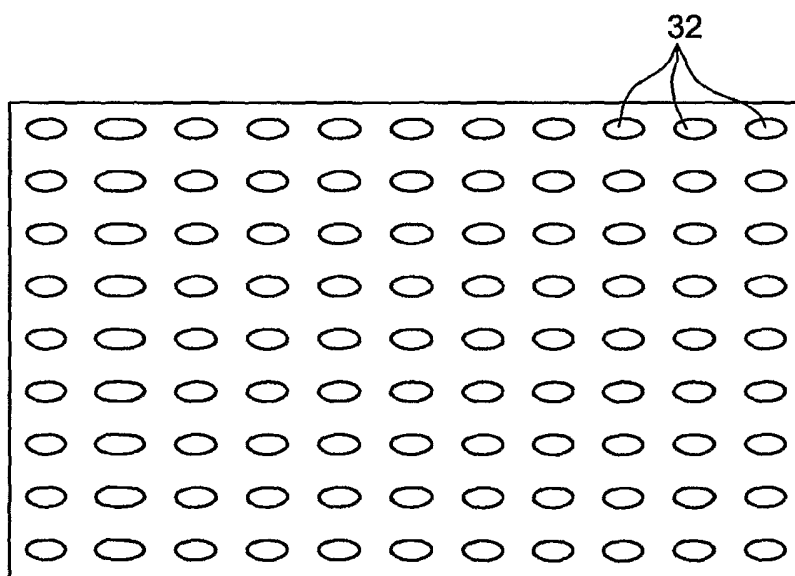


FIG. 5