



HAL
open science

Génération de second harmonique sous pointe métallique : vers un nouveau type de microscopie optique à sonde locale

Ivan Berline

► **To cite this version:**

Ivan Berline. Génération de second harmonique sous pointe métallique : vers un nouveau type de microscopie optique à sonde locale. Autre [cond-mat.other]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2010. Français. NNT : 2010DENS0029 . tel-00561846

HAL Id: tel-00561846

<https://theses.hal.science/tel-00561846>

Submitted on 2 Feb 2011

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.



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur **Ivan BERLINE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE
CACHAN**

Domaine :

SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la thèse :

**Génération de second harmonique sous pointe
métallique : vers un nouveau type de microscopie optique
à sonde locale**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 19 Octobre 2010 devant le jury
composé de :

Céline FIORINI
François TREUSSART
Pierre-François BREVET
Alexandre BOUHELIER
Bernard BOURGUIGNON
Yannick DE WILDE

Co-Directeur de thèse
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Nanophotonique du service de Physique et Chimie des surfaces et Interfaces (SPCSI) au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay.

Je commencerai donc par remercier Elisabeth Bouchaud, Serge Palacin et Luc Barbier pour m'avoir accueilli au sein du SPCSI et pour leur soutien sans faille au groupe Nanophotonique.

Je suis extrêmement reconnaissant à Alexandre Bouhelier et Pierre-François Brevet d'avoir accepté avec autant d'enthousiasme d'être les rapporteurs de ma thèse, rôle d'autant plus difficile que les délais étaient plutôt courts et que la SNCF n'était pas de notre côté. Merci de l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Je remercie Yannick De Wilde de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et Bernard Bourguignon de l'avoir présidé. Je les remercie également pour leurs questions et remarques très enrichissantes au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier François Treussart d'avoir accepté le rôle un peu particulier de directeur de thèse universitaire, et cela bien que mon sujet soit assez éloigné de ses thématiques de recherches. Malgré cela, il a toujours répondu présent lorsque j'ai eu besoin de lui, notamment pour les très nombreux dossiers administratifs demandés par l'école doctorale.

Tout naturellement, mes remerciements les plus sincères vont à Céline Fiorini qui non seulement a encadré mon travail au quotidien mais qui a également accepté de partager son bureau avec moi durant ces trois années. J'effacerai de ma mémoire ses "rares" tentatives pour se débarrasser de moi : "Je ne sais pas si tu as remarqué mais le bureau d'à côté est vide...". Plus sérieusement, je dois

remercier Céline pour son soutien inconditionnel et sa bonne humeur à toute épreuve qui ont fait de cette thèse une expérience très agréable et très enrichissante. Je la remercie de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir laissé une grande liberté au cours de ma thèse mais surtout je la remercie d'avoir toujours été là pour discuter, pour me conseiller et pour m'apporter un point de vue différent sur les problèmes que je pouvais rencontrer. Je suis aujourd'hui convaincu que je n'aurais pas pu trouver un meilleur encadrant de thèse.

J'ai également eu la chance d'être entouré par une petite équipe d'excellents chercheurs venant de domaines scientifiques différents. Je remercie donc Fabrice Charra qui m'a beaucoup aidé au cours de ma thèse et pas seulement pour la partie programmation. Les discussions scientifiques que j'ai pu avoir avec lui m'ont énormément apporté et pas seulement en ce qui concerne mon sujet de thèse. Par ses compétences scientifiques indiscutables, par son sens pédagogique et par sa passion pour la recherche, Fabrice fait partie des gens qui vous donnent envie de faire des sciences.

Je remercie aussi Ludovic Douillard pour m'avoir toujours encouragé à faire de mon mieux et pour m'avoir rappelé les vertus de la rigueur, surtout dans le monde scientifique. Merci également pour avoir toujours été présent pour répondre à mes questions et pour avoir partagé tes connaissances (scientifiques ou non). Et surtout merci de m'avoir prêté tes échantillons, tout en sachant le risque qu'ils encouraient. Sans eux, ma thèse aurait définitivement manqué d'images !

Merci également à tous ceux qui sont passés plus ou moins longtemps au laboratoire : Imad Arfaoui, Alin Apetrei, Germain Metge, Guillaume Laurent, Chawki Awada, Lucile Pupier, Marie Loré et Xiaonan Sun. Je voudrais remercier particulièrement Claire Arrigoni qui a été là pendant presque toute la durée de ma thèse et qui a su m'aider à positiver en toute circonstance. Je remercie aussi Amandine Bocheux qui a été là pendant les deux dernières années de ma thèse et qui a toujours cru en moi. Merci de m'avoir encouragé et de m'avoir fait rire quand j'en avais besoin. Courage, plus qu'un an !!! Et merci à Amandine Bellec d'avoir eu la bonne idée de venir faire un post-doc avec nous. Merci de m'avoir supporté tous les matins dans le bus (et certains soirs aussi), et merci sincèrement pour tout le reste : les conseils, les encouragements et les ragots !

Merci à tout ceux qui ont fait en sorte que ma thèse se passe du mieux possible : Catherine Julien pour tellement de choses et Bruno Lectard que j'ai parfois dû harceler jusque dans le bus.

Merci à tous ceux qui ont participé à l'avancée de mon travail : Salim Boutami pour les simulations numériques MEB, Frederico Grisotto pour les images AFM, Vincent Dericke pour le MEB et Yann Chalopin pour les simulations FDTD. Et je dois remercier particulièrement Sylvain Foucquart qui a construit de ses mains une très grande partie de mon expériences. Merci d'avoir été toujours aussi réactif, précis et sympathique.

Je finirais par remercier tout ceux qui m'ont encouragé en dehors du laboratoire mais sans qui les efforts fournis n'auraient jamais été possibles. Je remercie donc sincèrement mes parents (merci pour TOUT!), mes frères, sœurs, beau-frères et belle-sœurs, ma grand-mère ainsi que tout mes amis (ils se reconnaîtront). Et je remercie du fond du cœur Florence qui a été à mes côtés en permanence, qui a su m'écouter, m'aider mais aussi me laisser me débrouiller tout seul quand il fallait. Merci de ta confiance sans faille en moi et de ta patience infinie, ce travail doit énormément à ta présence à mes côtés.

Merci à tous !

Table des matières

Introduction	9
1 Limite de résolution, Champ proche optique et Sondes actives	14
1.1 Résolution en microscopie classique	15
1.1.1 Diffraction et limite de résolution	15
1.1.2 Le critère de Rayleigh	16
1.2 Spectre angulaire et champ proche optique	19
1.2.1 Spectre angulaire du champ	19
1.2.2 Champ proche optique et diffraction	21
1.2.3 Champ proche optique et microscopie à haute résolution	22
1.3 Microscope optique en champ proche SNOM	25
1.3.1 Historique	25
1.3.2 Modes de fonctionnement d'un SNOM	26
1.4 Microscopie en champ proche à sonde active	29
1.4.1 Concept de la sonde active	29
1.4.2 Etat de l'art	30
1.4.3 Sondes actives non linéaires	36
1.4.4 Concept original : GSH sous pointe STM	38
2 Génération localisée de second harmonique induite par un champ électrique : nano-EFISHG	44
2.1 Nano-EFISHG : principe	45
2.1.1 GSH à l'échelle de la molécule unique	45
2.1.2 GSH à l'échelle macroscopique	47

2.1.3	Émission cohérente et molécules orientées	48
2.1.4	La technique d'EFISHG	49
2.1.5	Localisation du phénomène d'EFISHG	52
2.2	Nano-EFISHG : mise en œuvre	54
2.2.1	Conception de l'expérience	54
2.2.2	Dispositif expérimental	61
2.3	Résultats Expérimentaux	69
2.3.1	Validation de l'expérience de nano-EFISHG	69
2.3.2	Dépendance en tension	72
2.3.3	Influence de la distance pointe - échantillon	82
2.3.4	Influence des non-linéarités d'ordre supérieur	86
2.4	Nano-EFISHG : bilan et perspectives	88
2.4.1	Estimation de la résolution actuelle	88
2.4.2	Limite de résolution du système	89
2.4.3	Vers la microscopie à sonde active	90
3	Microscopie GSH sous pointe :	94
3.1	Cahier des charges du nouveau banc expérimental	95
3.1.1	Optimiser le rapport signal sur bruit	95
3.1.2	Améliorer la précision des réglages	97
3.1.3	Permettre un balayage de l'échantillon	99
3.1.4	Automatiser l'expérience	99
3.2	Description du nouveau banc expérimental	101
3.2.1	Optimisation du rapport signal sur bruit	101
3.2.2	Microscope et Contrôles optiques	102
3.2.3	Amélioration des réglages	106
3.2.4	Balayage de l'échantillon	108
3.3	Mode Opérateur	110
3.3.1	Réglages des optiques en amont du microscope	110
3.3.2	Réglages manuels du laser et de la pointe	111
3.3.3	Optimisation des réglages manuels	113
3.3.4	Imagerie	114

3.4	Test du dispositif	115
3.5	Optimisation de la “tête STM”	117
3.6	Premières images de microscopie GSH sous pointe	121
4	Exaltation de champ et Localisation en bout de pointe	128
4.1	Exaltation du champ électromagnétique	129
4.1.1	L’effet de pointe	129
4.1.2	Les résonances plasmons	131
4.2	Études d’échantillons présentant des exaltations de champ . . .	133
4.2.1	Cas d’un nœud papillon	133
4.2.2	Cas de nano-fils d’or lithographiés	138
4.3	Localisation d’une exaltation de champ en bout de pointe . . .	146
4.3.1	Amplification du signal de la sonde active	146
4.3.2	Composante longitudinale en polarisation linéaire	148
4.3.3	Cas de la polarisation radiale	149
4.4	Caractérisation expérimentale du faisceau de polarisation radiale	155
4.4.1	Caractérisation en champ lointain	155
4.4.2	Caractérisation en champ proche	157
4.5	Amplification du signal de GSH	162
4.5.1	Rôle du $\chi^{(2)}$	162
4.5.2	Rôle de l’exaltation de champ	166
	Conclusion et Perspectives	174
A	Fabrication de pointes fines en or par voie électrochimique	180
B	Automatisation de l’expérience et interface utilisateur	194
C	Ingénierie du champ électromagnétique et diagramme de rayonnement associé	210

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'évolution des technologies de l'information a été très rapide avec l'apparition des transmissions à haut débit, la densification du stockage des données et l'augmentation de la vitesse de traitement des informations. Cette évolution a été possible grâce à la miniaturisation des composants électroniques qui sont aujourd'hui de dimensions nanométriques. Or à ces échelles, les principes physiques mis en jeu ne sont plus une simple extrapolation des lois existantes à l'échelle macroscopique, les phénomènes quantiques devant notamment être pris en compte. La compréhension des phénomènes physiques aux très petites échelles a permis le développement des nanotechnologies, avec des applications aussi bien en électronique qu'en magnétisme, en biologie ou en médecine. Dans les années à venir, ces nouvelles technologies seront appelées à être utilisées dans tous les domaines, tant leurs possibilités sont grandes. Mais pour poursuivre cette évolution des nanotechnologies, il faut approfondir la connaissance de ces nouveaux phénomènes, améliorer les méthodes de fabrication et de manipulation des nanomatériaux et cela ne peut pas se faire sans développer en parallèle des outils de caractérisations adaptés aux échelles nanométriques.

Des méthodes de caractérisation de la morphologie de ces nanomatériaux ont été développées, comme la microscopie électronique en transmission. Pour caractériser les propriétés physiques à petites échelles des échantillons, des techniques de microscopie à sonde locale ont été mises au point. Aujourd'hui le microscope à effet tunnel (STM) permet de sonder les propriétés électroniques d'un échantillon, le microscope à force atomique (AFM) les propriétés mécaniques, électriques ou magnétiques. Ces microscopies à sondes locales mettent à profit une interaction entre la sonde et la surface de l'échantillon. La très courte portée de cette interaction et la très petite dimension de la sonde permettent d'obtenir des résolutions nanométriques voire atomiques.

Pour l'étude des propriétés optiques, le microscope optique en champ proche (SNOM) a permis d'aller au-delà de la limite de diffraction et d'obtenir une résolution limitée par les dimensions de la sonde et non plus par la longueur d'onde. Ce type de microscope, reposant sur des idées de Synge et Einstein dans les années 30, utilise comme sonde soit une pointe diffusante de dimension nanométrique soit une nano-ouverture à l'extrémité d'une fibre optique étirée. Cependant, quelle que soit la sonde utilisée, la résolution obtenue est limitée à environ 30 nm du fait de la très faible quantité de lumière diffusée ou collectée par la sonde.

Le développement des nanotechnologies pousse aujourd'hui à rechercher des résolutions encore meilleures. Pour répondre à ce besoin, le SNOM a subi un nouveau développement technologique avec l'apparition du SNOM à sonde active, dans lequel un nano-objet fluorescent, attaché à l'extrémité de la pointe, sert de nano-source lumineuse. Idéalement, la sonde active pourrait être une molécule unique permettant ainsi d'obtenir une très grande résolution, de l'ordre de quelques nanomètres. Cependant, les résolutions obtenues jusqu'à présent, de l'ordre de 90 nm, sont encore loin des résolutions obtenues en SNOM. Deux difficultés expérimentales majeures sont à mettre en cause : l'accrochage de la sonde à l'extrémité de la pointe qui est difficilement contrôlable, et les problèmes de stabilité photochimique de la sonde fluorescente.

Dans ce contexte de microscopie en champ proche utilisant une sonde active, nous proposons dans cette thèse une méthode innovante permettant de s'affranchir de ces deux problèmes. Notre proposition de sonde active repose sur l'utilisation du phénomène de génération de second harmonique (GSH) qui permet de limiter efficacement les problèmes de photostabilité des fluorophores. Par ailleurs, le concept proposé s'effectue dans un milieu moléculaire en phase liquide et ne nécessite pas de fixer la sonde à l'extrémité de la pointe. Pour localiser l'émission de la sonde active à l'échelle nanométrique, on utilise l'orientation de molécules dipolaires dans le champ électrique d'une jonction pointe métallique-substrat conducteur. L'orientation moléculaire locale permet d'obtenir la brisure de symétrie nécessaire à l'émission cohérente de second harmonique. Nous avons appelé ce processus : nano-EFISHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation) par analogie aux expériences d'EFISHG mise en œuvre dans les années 90 pour la caractérisation et l'optimisation de molécules organiques pour l'optique non-linéaire.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont divisés en 4 chapitres :

– Le premier chapitre reprend les raisons théoriques expliquant qu’en microscopie classique la résolution optique est limitée par la diffraction. On y introduit ensuite le champ proche optique et son utilisation pour vaincre cette limite, ce qui permet de discuter du microscope SNOM et de son fonctionnement. Enfin on y présente le concept de sonde active et l’avancée des recherches sur ce sujet. Nous terminons en exposant brièvement le principe proposé pour développer un nouveau type de sonde active.

– Le second chapitre introduit plus en détails les moyens nécessaires à la réalisation d’une sonde active exploitant le processus de génération de second harmonique en phase liquide. En particulier, le phénomène d’EFISHG localisée à l’extrémité d’une pointe métallique est discuté. On présente ensuite le dispositif expérimental mis en place pour valider la méthode de nano-EFISHG et les premiers résultats obtenus permettant de confirmer l’origine du signal mesuré. Enfin on aborde le problème de la résolution du système et des améliorations à mettre en place pour réaliser une véritable expérience de microscopie optique à sonde active.

– Le troisième chapitre est consacré à la description du nouveau banc expérimental réalisé. L’objectif de ce développement expérimental visait à réaliser les premières images de microscopie à sonde active basée sur le principe de nano-EFISHG. Les caractéristiques nécessaires à ce type d’expérience sont détaillées de même que les choix expérimentaux qui ont été faits. Suite aux problèmes constatés lors des premiers tests, on réalise une optimisation mécanique du dispositif. Enfin, les premières images obtenues sur un échantillon lithographié sont présentées et l’origine du contraste obtenu est commenté.

– Le dernier chapitre est axé sur les moyens identifiés pour améliorer la résolution de l’expérience. L’une des voies envisagées consiste à tirer parti d’effets d’exaltations de champ (par effet de pointe ou par plasmons de surface). Deux échantillons ont été étudiés en vue de mettre en évidence ce type d’effets. On discute ensuite des conditions requises pour obtenir des effets d’exaltation de champ au bout d’une pointe métallique dans la configuration expérimentale mise en œuvre. On montre notamment la nécessité de travailler à l’ingénierie du champ électromagnétique et on met en évidence la possibilité d’augmenter les signaux de GSH obtenus d’au moins un ordre de grandeur lorsqu’une polarisation radiale est utilisée. Pour finir, on discute des limitations expérimentales liées à notre dispositif et différentes voies d’optimisation sont proposées, qui devraient permettre la réalisation d’images à des résolutions bien supérieures à celles obtenues.

Chapitre 1

Limite de résolution, Champ proche optique et Sondes actives

Sommaire

1.1	Résolution en microscopie classique	15
1.1.1	Diffraction et limite de résolution	15
1.1.2	Le critère de Rayleigh	16
1.2	Spectre angulaire et champ proche optique	19
1.2.1	Spectre angulaire du champ	19
1.2.2	Champ proche optique et diffraction	21
1.2.3	Champ proche optique et microscopie à haute résolution	22
1.3	Microscope optique en champ proche SNOM	25
1.3.1	Historique	25
1.3.2	Modes de fonctionnement d'un SNOM	26
1.4	Microscopie en champ proche à sonde active	29
1.4.1	Concept de la sonde active	29
1.4.2	Etat de l'art	30
1.4.3	Sondes actives non linéaires	36
1.4.4	Concept original : GSH sous pointe STM	38

La microscopie optique est une technique puissante et très largement répandue, qui permet de caractériser des échantillons aussi bien en surface qu'en volume. Cet outil est présent dans tous les laboratoires de recherche et participe beaucoup aux avancées de la science et de la technologie, en permettant un accès rapide aux propriétés optiques d'un échantillon. Grâce aux développements de nombreuses techniques (confocal, contraste de phase, fluorescence, etc), la microscopie permet aujourd'hui de caractériser une large gamme d'échantillons, depuis la caractérisation de cristaux jusqu'à l'étude de cellules vivantes.

Avec le développement des nanotechnologies, il devient nécessaire de disposer d'outils de caractérisations à des échelles de plus en plus petites. Bien qu'étant l'outil idéal pour observer la structure des matériaux jusqu'à l'échelle micrométrique, la microscopie se retrouve confrontée à un problème majeur : la diffraction qui limite la résolution spatiale des microscopes. Malgré de nombreuses améliorations technologiques apportées à la microscopie (microscopie champ sombre, objectif à forte ouverture, traitement numérique des images), il n'est pas possible d'observer des structures plus petites que quelques centaines de nanomètres.

On verra dans ce chapitre pourquoi la résolution est ainsi limitée et on discutera des solutions qui ont été apportées pour permettre la caractérisation d'échantillons à l'échelle nanométrique. On introduira le domaine des microscopies à sonde locale. Après avoir vu en détail les avantages et les inconvénients du microscope optique en champ proche (SNOM), on abordera le concept de sonde active, un nouveau type de sonde ayant pour objectif d'améliorer encore davantage la résolution de la microscopie en champ proche. Enfin on présentera un nouveau concept de sonde active qui sera le sujet de cette thèse et on discutera des intérêts que peut apporter ce type de sonde à la microscopie à très haute résolution.

1.1 Résolution en microscopie classique

1.1.1 Diffraction et limite de résolution

En microscopie, le terme de résolution fait référence à la distance minimale nécessaire entre deux objets pour qu'ils puissent être distingués sur l'image obtenue. On l'appelle aussi le pouvoir séparateur du microscope.

Depuis l'invention du microscope à la fin du 16^{ème} siècle par Z.Jansen, la technique n'a cessé de s'améliorer. Ces améliorations ont porté aussi bien sur la conception et la qualité des éléments optiques que sur l'optimisation des détecteurs ou le traitement informatique des images. Cependant avec les techniques de microscopie classique, les expérimentateurs sont confrontés à une limitation importante : il n'est pas possible d'observer des détails plus petits que la moitié de la longueur d'onde utilisée pour éclairer l'échantillon.

Cette limitation a une origine physique bien connue, la diffraction, phénomène incontournable liée à la nature ondulatoire de la lumière et à la taille finie des différents éléments optiques du microscopes. En conséquence, l'image d'un objet ponctuel à travers le système optique n'est pas un point mais une tache circulaire entourée d'anneaux, appelée «tache d'Airy» (Figure 1.1). D'un point de vue mathématique, la tache d'Airy est décrite par la fonction $(J_1(x)/x)^2$ où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1. Cet élargissement de l'image d'un objet ponctuel par la diffraction est à l'origine de la limitation de la résolution du microscope optique.

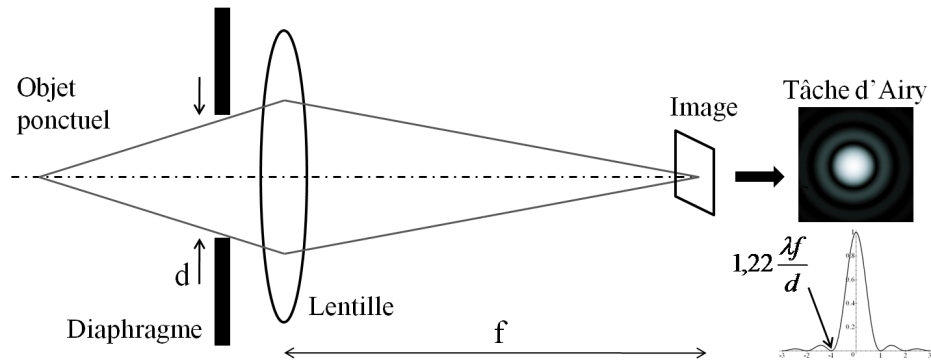


FIGURE 1.1 – *Illustration du phénomène de diffraction : la tache d'Airy est l'image d'un objet ponctuel à travers un système optique de taille finie d . Le premier minimum de la tache d'Airy est donné par la formule $1,22\lambda/d$.*

1.1.2 Le critère de Rayleigh

En 1896, Lord Rayleigh exprime cette limite en définissant pour un système optique donné, la distance minimale nécessaire entre deux objets pour que l'on puisse distinguer leurs images. Il définit alors un critère, appelé aujourd'hui

critère de Rayleigh, qui exprime que les deux objets sont distinguables si le maximum d'intensité de la tache d'Airy de l'image du premier objet correspond au premier minimum de la tache d'Airy de l'image du second (Figure 1.2). Ce critère impose une distance minimale d_0 entre les deux objets qui vaut :

$$d_0 = 1,22 \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} = \frac{0,61\lambda}{n \sin(\alpha)} = 0,61 \frac{\lambda}{\text{ON}} \quad (1.1)$$

où λ est la longueur d'onde avec laquelle les objets sont éclairés et ON l'ouverture numérique du système optique, définie par $\text{ON} = n \sin \alpha$, avec α le demi-angle maximal sous lequel l'objet peut être observé par l'objectif, à travers un milieu d'indice n .

Le critère de Rayleigh peut se résumer par la figure 1.2, illustrant l'image de 2 sources ponctuelles distantes de d , à travers une pupille circulaire de taille finie.

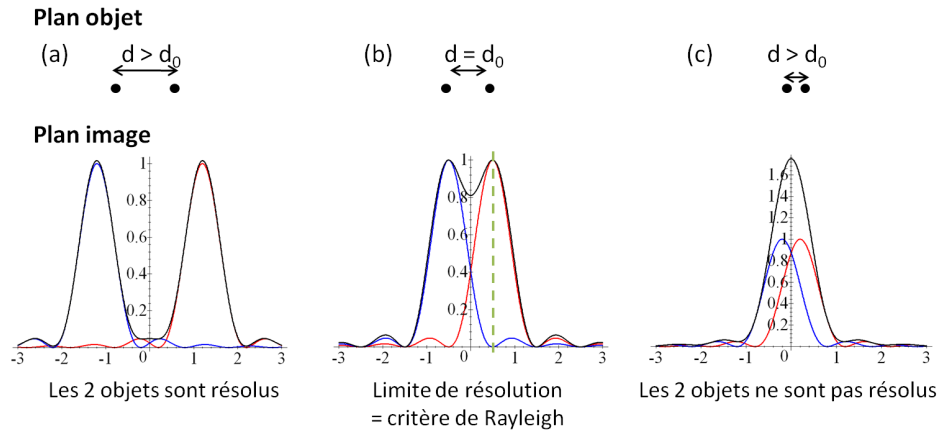


FIGURE 1.2 – *Figure de diffraction par une pupille circulaire de 2 objets ponctuels séparés d'une distance d : (a) supérieure à la limite de résolution d_0 ; (b) égale à d_0 ; (c) inférieure à la limite de résolution d_0 .*

Les conséquences expérimentales du critère de Rayleigh sont claires. Pour améliorer la résolution du microscope, il faut soit travailler avec un objectif d'ouverture numérique plus grande, soit travailler avec des longueurs d'ondes plus courtes.

Cependant les ouvertures numériques accessibles sont très limitées : inférieures à 0,95 dans l'air et jusqu'à 1,5 pour les objectifs à immersion ($n \geq 1,5$).

En effet, il devient difficile de trouver des milieux d'imagerie liquides d'indice optique supérieur à 1,6. L'ouverture numérique est donc limitée à des valeurs inférieures à 1,6, ce qui est largement insuffisant pour atteindre des résolutions nanométriques.

Pour améliorer davantage la résolution, on peut travailler avec des longueurs d'ondes plus courtes, comme par exemple les rayons UV utilisés pour la lithographie des transistors de nos microprocesseurs ou les rayons X utilisés pour sonder la structure cristallographique de la matière. Cependant ces techniques ne peuvent pas toujours s'appliquer, les UV comme les rayons X étant très destructeurs pour certains types d'échantillons, notamment biologiques. De plus le développement d'optiques, de sources et de détecteurs pour ces gammes de longueurs d'onde est souvent long et onéreux.

Il est donc tout à fait pertinent de chercher à obtenir des résolutions nanométriques sans avoir à changer de gamme spectrale. C'est pour cela que s'est développée la microscopie optique en champ proche (SNOM) qui sera abordée plus en détails par la suite et qui permet de dépasser le critère de Rayleigh, c'est-à-dire de passer outre le phénomène de diffraction.

Outre le SNOM, il faut noter que de nouveaux concepts fonctionnant en champ lointain ont récemment été proposés pour améliorer la résolution du microscope. On peut citer les techniques d'illumination structurée qui permettent en jouant uniquement sur l'éclairage de l'échantillon de gagner un facteur 2 ou 3 sur la résolution [1]. Mais ces techniques ne permettent pas encore d'observer les détails nanométriques d'un échantillon. Une des rares méthodes permettant aujourd'hui d'atteindre des résolutions nanométriques à partir d'un montage de microscopie classique (champ lointain) est la microscopie de déplétion par émission stimulée STED (stimulated-emission-depletion) [2]. Des résolutions de quelques nanomètres seulement ont été rapportées. Mais c'est une technique complexe, qui nécessite notamment l'utilisation de plusieurs lasers, ce qui fait qu'aujourd'hui, il existe très peu de microscope STED dans le monde. Outre le STED, il existe également des techniques de reconstruction d'images comme le STORM (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy) et le PALM (Photo-Activated Localization Microscopy) qui utilise la réponse impulsionnelle du microscope (donnée par la diffraction) pour localiser un fluorophore à partir de sa tâche de diffraction [3–5]. Bien que ces techniques se développent, la mise au point de méthodes permettant d'obtenir optiquement des résolutions non limitées par la diffraction est donc toujours un sujet d'actualité.

1.2 Spectre angulaire et champ proche optique

1.2.1 Spectre angulaire du champ

Pour trouver le moyen de franchir cette limite de résolution énoncée par le critère de Rayleigh, il faut connaître les raisons physiques qui font que les détails les plus fins de l'échantillon ne peuvent pas être observés avec un microscope optique classique. Lorsque l'on acquiert une image avec un microscope, c'est la lumière qui se propage depuis l'échantillon qui porte les informations sur les détails de sa structure. Il est donc essentiel d'étudier de quelle façon dont se propage l'information contenue dans le champ électromagnétique.

Pour étudier l'évolution du champ électromagnétique au cours de sa propagation, introduisons les concepts de spectre angulaire de la lumière et de champ proche optique.

Considérons le cas simple de la propagation dans le vide d'une onde électromagnétique monochromatique de pulsation ω issue du demi-espace $z < 0$ et se propageant dans le sens des z positifs. On suppose que l'amplitude complexe du champ est connue dans le plan $z = 0$.

On souhaiterait déterminer l'expression du champ $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ dans tout le demi-espace $z > 0$. L'amplitude complexe du champ s'écrit :

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y, z) \exp(-i\omega t) \quad (1.2)$$

Ce champ doit satisfaire aux équations de Maxwell dans le vide et donc être solution de l'équation d'Helmholtz :

$$\Delta^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0} \quad (1.3)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Introduisons la transformée de Fourier à deux dimensions du champ, $\widehat{\mathbf{E}}$, dans un plan $z = \text{constante} > 0$:

$$\widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = \frac{1}{4\pi^2} \int \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i[\alpha x + \beta y]} dx dy \quad (1.4)$$

α et β sont les fréquences spatiales associées aux composantes x et y du champ.

Maintenant que l'on a écrit la transformée de Fourier du champ, on peut aussi écrire sa transformée de Fourier inverse :

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) e^{i[\alpha x + \beta y]} d\alpha d\beta \quad (1.5)$$

En introduisant l'expression 1.5 dans l'équation 1.3, on peut montrer que $\widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta; z)$ est également solution de l'équation d'Helmholtz :

$$\frac{\partial^2 \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z)}{\partial z^2} + \gamma^2 \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = 0 \quad (1.6)$$

$$\text{avec } \boxed{\gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2}$$

L'équation 1.6 admet une solution générale de la forme :

$$\widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = A(\alpha, \beta) \exp(i\gamma z) + B(\alpha, \beta) \exp(-i\gamma z) \quad (1.7)$$

Pour définir complètement la solution du problème, nous avons besoin de deux conditions aux limites. La première condition imposée est que le champ se propage dans la direction des z croissants (sans source dans le demi-espace $z > 0$). Pour que l'énergie associée à ce champ ne diverge pas pour $z \rightarrow +\infty$, le terme $B(\alpha, \beta)$ doit être nul.

La deuxième condition est que le champ $\mathbf{E}(x, y, z)$ est supposé connu dans le plan $z = 0$. Par conséquent, on doit avoir $A(\alpha, \beta) = \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0)$

En reportant ces résultats dans l'équation 1.7, on peut écrire :

$$\widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0) \exp(i\gamma z) \quad (1.8)$$

En reportant 1.8 dans l'expression 1.5, on obtient l'expression du champ électromagnétique dans tout le demi-espace $z > 0$:

$$\boxed{\mathbf{E}(x, y, z) = \int \int_{-\infty}^{+\infty} \widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0) \exp(i[\alpha x + \beta y + \gamma z]) d\alpha d\beta} \quad (1.9)$$

Cette expression montre que le champ qui se propage dans le demi-espace $z > 0$ s'écrit comme une superposition d'ondes planes d'amplitude $\widehat{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0)$ et de vecteur d'onde :

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Cette expression s'appelle le *spectre angulaire du champ* car ce sont les fréquences spatiales α et β qui fixent la direction du vecteur d'onde \mathbf{k} de l'onde diffractée.

1.2.2 Champ proche optique et diffraction

Il est important de noter ici que γ , la composante z du vecteur d'onde est une fonction de α et de β : $\gamma = \gamma(\alpha, \beta)$ (équation 1.6). On remarque alors que la propagation du champ dans la direction z est très fortement conditionnée par la valeur des fréquences spatiales présentes dans le plan $z = 0$.

Deux cas sont à considérer :

- Si α et β vérifient

$$\alpha^2 + \beta^2 \leq \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2, \text{ alors } \gamma \text{ est réel} \quad (1.11)$$

Ces ondes planes associées à de faibles fréquences spatiales se propagent dans le demi-espace $z > 0$. Ce sont ces ondes *propagatives* que l'on détecte en champ lointain, c'est à dire à des distances de l'échantillon très grandes devant λ ($r \gg \lambda$).

- Si par contre α et β vérifient

$$\alpha^2 + \beta^2 \geq \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2, \text{ alors } \gamma \text{ est imaginaire pur} \quad (1.12)$$

Le terme de propagation selon z du champ s'écrit $\exp(-|\gamma|z)$. L'amplitude du champ décroît de manière exponentielle dans la direction z . Ces ondes associées aux hautes fréquences spatiales de l'échantillon sont dites *évanescentes*, elles restent confinées à proximité de la surface $z = 0$, sur une distance de l'ordre $\gamma^{-1} \ll \lambda$. Cette constatation nous permet de donner une définition simple de ce que l'on appelle le *champ proche optique* : le champ proche est la zone dans laquelle les composantes évanescentes du champ électromagnétique ont une contribution significative.

1.2.3 Champ proche optique et microscopie à haute résolution

Les quelques lignes d'équations que nous venons d'écrire sont à la base de l'optique de champ proche. Ces équations sont extrêmement simples, elles ne font appel à aucun concept nouveau, simplement aux équations de Maxwell et au formalisme de Fourier.

Pour résumer, lorsqu'un objet de taille finie est éclairé par une onde propagative, il diffracte cette onde en deux types d'ondes :

- des ondes propagatives qui transportent l'information sur les grandes structures de l'échantillon et les variations lentes (faible fréquence spatiale). Ce sont ces ondes propagatives que l'on détecte en champ lointain (à des distances $r \gg \lambda$), toutes les informations sur les structures de taille inférieure à λ sont perdues.
- des ondes évanescentes, qui restent confinées à la surface de l'échantillon et qui transportent les informations sur les petites structures de l'échantillon. Pour récupérer les informations sur la structure nanométrique de l'échantillon et vaincre la limite de résolution de l'optique classique, il faut être capable de collecter les ondes évanescentes qui sont confinées à la surface de l'échantillon. C'est le but de l'optique de champ proche.

La propagation des ondes électromagnétiques agit donc comme un filtre passe bas sur les fréquences spatiales, comme illustré sur la figure 1.3.

Pour bien comprendre où se situent les informations sur les petits détails de l'échantillon, considérons un champ, ayant dans le plan $z = 0$, des variations à une échelle bien plus petite que la longueur d'onde ($\Delta x \ll \lambda$) (pour simplifier on suppose que les variations sont selon l'axe x uniquement, $\beta = 0$). Intéressons nous à la distance sur laquelle on peut mesurer ces ondes évanescentes. Les fréquences spatiales associées à ces variations sont de l'ordre de $\alpha = 2\pi/\Delta x$. L'onde évanescente associée est de la forme :

$$\exp(-|\gamma|z) = \exp\left(-\sqrt{\alpha^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}z\right) \simeq \exp(-|\alpha|z) = \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \text{ avec } \delta = \frac{\Delta x}{2\pi} \quad (1.13)$$

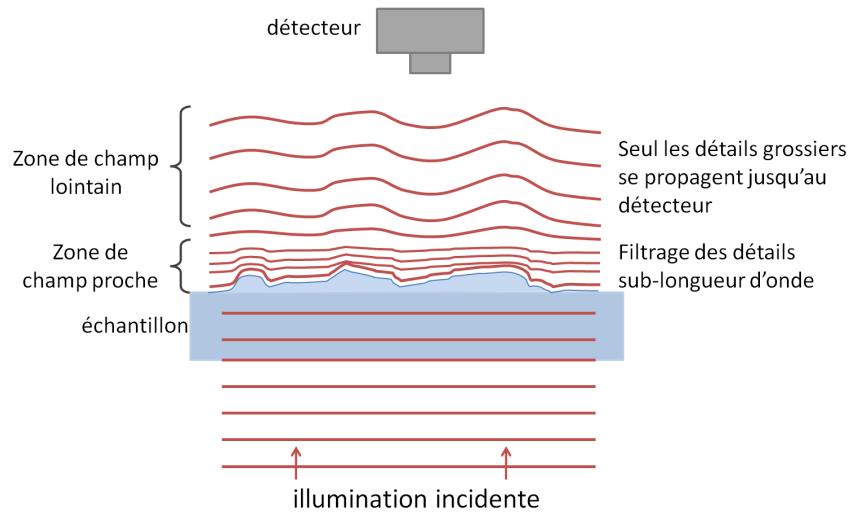


FIGURE 1.3 – *Illustration du filtrage des fréquences spatiales d'un échantillon éclairé en ondes planes au cours de la propagation de l'onde dans les zones de champ proche et de champ lointain.*

On peut dès lors se faire une idée de la distance caractéristique d'extension du champ proche optique. Pour observer des variations de taille caractéristique $\Delta x = 50$ nm, il faut détecter des ondes évanescentes dont la longueur d'atténuation est de l'ordre de $z \simeq 10$ nm. Il est très intéressant de remarquer que la distance caractéristique du champ proche $\delta \simeq \frac{\Delta x}{2\pi}$ est indépendante de la longueur d'onde. Dans le champ proche, la longueur d'onde n'est plus un paramètre pertinent. C'est directement la taille caractéristique des structures de l'échantillon qui pilote la forme du champ proche. En conséquence, plus les détails sont fins, plus les ondes évanescentes associées s'atténuent rapidement et donc plus il faut venir près de l'échantillon pour récupérer ces informations.

Historiquement, l'idée d'utiliser le champ proche pour accroître la résolution du microscope remonte aux années 1930 (Edward H. Synge et Albert Einstein). En 1928, Synge propose d'explorer le champ proche à l'aide d'un nano-objet diffusant (particule d'or) fixé sous une lamelle de microscope que l'on viendrait placer très proche de l'échantillon [6, 7]. La particule a pour rôle de diffuser les ondes évanescentes du champ proche et de les rendre propagatives (Figure 1.4(b)). De même qu'un nano-objet diffracte les ondes propagatives en ondes évanescentes, il peut convertir les ondes évanescentes du champ proche en ondes propagatives, c'est le phénomène de frustration optique.

De son côté, Einstein suggère d'utiliser une ouverture de taille nanométrique dans un film métallique que l'on déplace à proximité immédiate de l'échantillon. L'ouverture joue alors le rôle de nanosource de lumière, permettant de récupérer en champ lointain les informations provenant de la très petite zone éclairée (Figure 1.4 (a)).

C'est à partir de ces discussions entre Synge et Einstein que se sont développées, ce que l'on appelle les microscopies à sondes locales, dont fait partie le microscope optique en champ proche (SNOM).

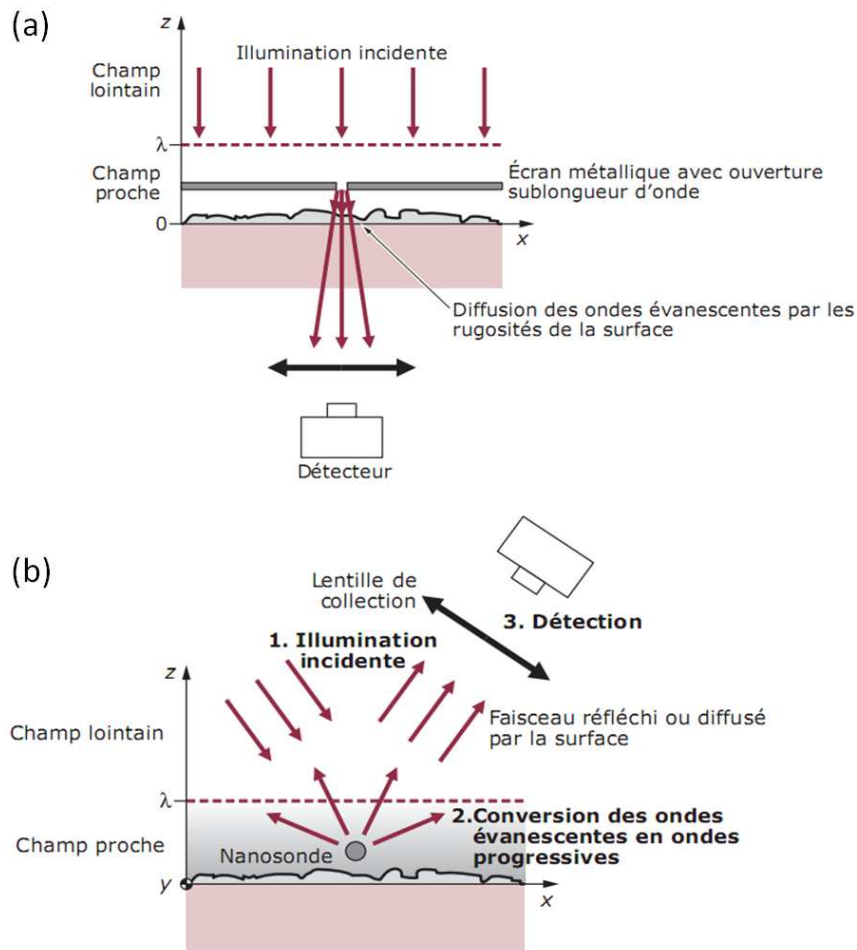


FIGURE 1.4 – *Extrait d'un article des Techniques de l'Ingénieur écrit par A. Martin et Y. De Wilde [8] : (a) Illustration de l'idée proposée par A. Einstein ; (b) Illustration de l'idée proposée par E.H. Synge.*

1.3 Microscope optique en champ proche SNOM

1.3.1 Historique

Comme on vient de le voir, les bases de la microscopie en champ proche ont été posées dès 1928, cependant il a fallu atteindre les années 80 pour voir apparaître les premières réalisations expérimentales de ce type de microscopes. Le microscope optique en champ proche fait partie de la famille des microscopes à sonde locale, dans laquelle un objet vient sonder de manière très locale les propriétés d'un échantillon. En balayant cette sonde, on peut reconstruire point par point la cartographie de l'échantillon.

Les idées proposées par Synge et Einstein supposent d'être capable de balayer un nano-objet (nanoparticule ou nano-ouverture) au dessus de l'échantillon à des distances aussi faibles que quelques dizaines de nanomètres. Il faut donc un système extrêmement précis et d'une grande stabilité mécanique. L'un des moyens d'y parvenir consiste à utiliser des céramiques à fort coefficient piézoélectrique. Celles-ci n'ont cependant été développée qu'après la seconde guerre mondiale soit plus de 20 ans après les propositions de Synge et Einstein.

En fait, la première réalisation d'un microscope à sonde locale n'a pas été un microscope optique en champ proche mais un microscope à effet tunnel (STM, acronyme anglais pour Scanning Tunelling Microscope). En 1981, Binnig et Rohrer [9] au centre de recherche d'IBM à Zurich développent un appareil capable d'analyser un échantillon avec une résolution atomique. Dans ce microscope, Binnig utilise une pointe métallique approchée à quelques angströms d'une surface conductrice. Lorsque la distance est suffisamment faible, un courant est détecté, correspondant aux électrons qui transitent par effet tunnel entre la pointe et l'échantillon. Une boucle de rétroaction mesurant la valeur du courant tunnel, permet de maintenir constante cette distance grâce à l'utilisation d'une céramique piézoélectrique. La zone de détection du courant tunnel ne s'étend que sur quelques angströms au dessus de la surface. En balayant l'échantillon avec la pointe, on enregistre les variations du courant tunnel pour reconstruire la cartographie de la densité locale d'états à la surface de l'échantillon.

Le développement du STM a ouvert la voie au développement d'autres techniques de microscopie à sonde locale. En 1986, cinq ans après l'invention du STM, Binnig *et al* [10] développent un nouvel appareil, baptisé microscope

à force atomique (AFM, acronyme anglais pour Atomic Force Microscope). Cette fois-ci, on asservit la position de la pointe sur les forces de répulsion de la surface dont l'effet s'étend jusqu'à des distances pointe-surface de quelques nanomètres. Un AFM peut fonctionner en mode "contact", la pointe suit alors la topographie de la surface, ou en mode "contact intermittent" (aussi appelé "tapping"), lorsque l'on fait osciller la pointe au dessus de la surface et que l'on suit les variations dues aux forces de répulsions de la surface, de l'amplitude et de la phase des oscillations.

L'AFM permet d'obtenir divers types de contraste en asservissant la position du levier sur différents types de forces, comme les forces d'origine électrique, magnétique, chimique, quantique (interactions de Van der Waals). Alors que le STM se limite à l'étude d'échantillons conducteurs, en AFM on peut étudier tout type d'échantillons, qu'ils soient conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. En contrepartie l'AFM est légèrement moins sensible que le STM et ne permet pas d'obtenir facilement une résolution atomique [11].

1.3.2 Modes de fonctionnement d'un SNOM

La première expérience de microscopie à sonde locale avec un contraste optique a vu le jour en 1984, grâce à D. Pohl *et al* [12], sous le nom de stéthoscope optique. En effet le microscope construit par Pohl repose sur la même idée qu'un stéthoscope médical : on place une source de dimension inférieure à la longueur d'onde très près de l'objet à étudier (c'est l'idée proposée dans les années 1930 par Einstein).

La source utilisée dans cette expérience est un cristal de quartz taillée en aiguille et métallisée. Le rayon de courbure de l'aiguille est de l'ordre de 30 nm. Le métal qui recouvre l'extrémité du cristal est enlevé en pressant l'aiguille sur la surface de l'échantillon. On obtient ainsi une ouverture de taille nanométrique dans la couche de métal. La lumière issue d'un laser est injectée par la face arrière de l'aiguille et on voit alors ressortir la lumière par l'extrémité fine de l'aiguille. En mesurant l'intensité, issue de cette nanosource, et transmise à travers l'échantillon, D.Pohl reconstruit point par point l'image de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de $\lambda/20$.

Il existe aujourd'hui plusieurs types de microscopes SNOM issus des discussions entre Synge et Einstein :

- Le SNOM à ouverture en mode illumination qui reprend l'idée d'Einstein, dans lequel l'échantillon est éclairé à travers une nano-ouverture située proche de la surface.
- Le SNOM à ouverture en mode collection ou le SNOM à pointe diffusante, basés sur l'idée de Synge, où un nano-objet (une nano-ouverture pour le SNOM à ouverture et l'extrémité d'une pointe pour le SNOM à pointe diffusante) vient convertir les ondes évanescentes présentes à la surface de l'échantillon en ondes propagatives.

Quelle que soit la technique utilisée, le contrôle de la position de la pointe par rapport à l'échantillon est réalisé en faisant vibrer la sonde proche de la surface (mode "shear force") à l'aide d'un diapason de quartz [13]. En mesurant l'amplitude d'oscillation de la sonde, on peut contrôler la distance entre la sonde et l'échantillon.

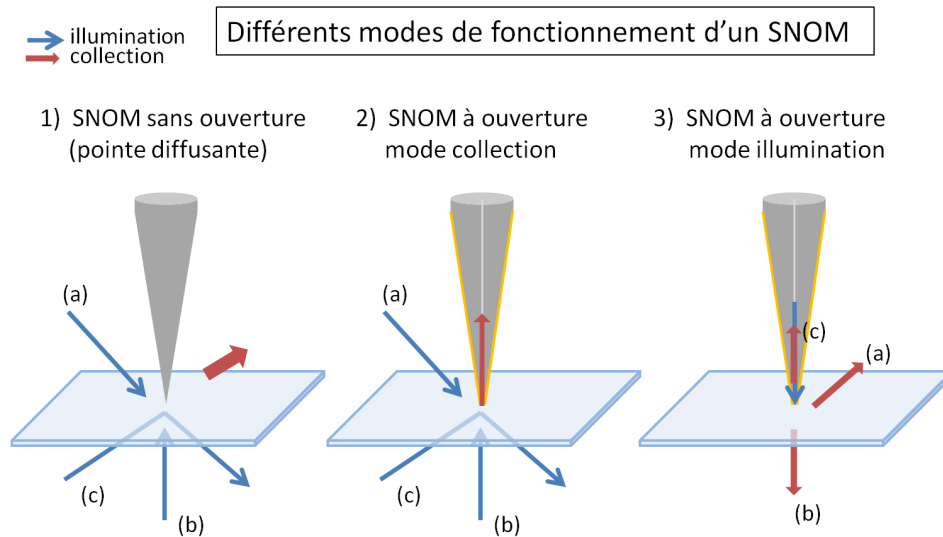


FIGURE 1.5 – *Illustrations des différents modes de fonctionnement d'un microscope SNOM 1) sans ouverture (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en réflexion totale. 2) à ouverture en mode collection (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en réflexion totale. 3) à ouverture en mode illumination (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en illumination-collection.*

Le SNOM à ouverture s'est développé à partir de 1991, grâce aux travaux de Betzig *et al.* [14], sur la fabrication de sondes à ouverture, réalisées en chauffant et en étirant des fibres optiques puis en les attaquant chimiquement jusqu'à obtenir une extrémité de quelques dizaines de nanomètres. Ces pointes sont ensuite métallisées afin de confiner le champ dans la fibre. Ce type de pointes peut être utilisé soit pour éclairer l'échantillon, comme dans les travaux de D.Pohl, soit pour collecter la lumière issue d'un échantillon éclairé en champ lointain (en réflexion, transmission ou réflexion totale interne sur un prisme comme représenté sur la figure 1.5). L'ouverture nanométrique permet de coupler une partie des ondes évanescentes en ondes propagatives dans le cœur de la fibre. En SNOM à ouverture la résolution est limitée par les dimensions de l'ouverture, qui sont typiquement de l'ordre de 30 nm. On ne peut pas faire d'ouvertures plus petites car la profondeur de pénétration de l'onde dans le métal est de l'ordre de 10 à 20 nm. Si on réalise une ouverture plus petite à l'extrémité de la fibre, le champ n'est plus confiné dans le guide d'onde, la transmission diminue alors très fortement (Figure 1.6) et la dimension de l'ouverture effective, c'est à dire la zone dans laquelle le champ est présent, reste de l'ordre de 30 nm.

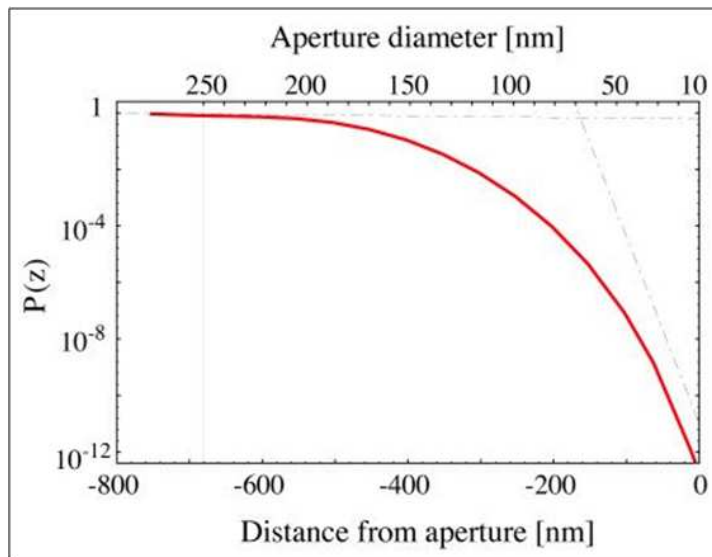


FIGURE 1.6 – Courbe représentant la puissance transmise par l'extrémité d'une pointe métallisée de SNOM à ouverture en fonction du diamètre de l'ouverture. Courbe extraite de [15]

Dans le cas d'un SNOM sans ouverture, aussi appelé SNOM à pointe diffusante, la sonde est généralement une pointe composée d'un matériau qui peut être métallique, diélectrique ou semi-conducteur et dont l'extrémité est de taille nanométrique. Le rôle de la sonde est de perturber les ondes évanescentes présentes à la surface de l'échantillon et de les diffuser dans le champ lointain (c'est le processus de frustration optique). La résolution en SNOM sans ouverture est uniquement limitée par la taille de la sonde utilisée. On peut donc théoriquement obtenir une résolution aussi fine que l'on souhaite. Dans la réalité, ce qui limite la résolution d'un SNOM sans ouverture, c'est le niveau de signal mesuré. Plus l'objet diffusant est petit, plus la quantité d'énergie convertie en ondes propagatives est faible. Dans la pratique, il apparaît impossible de détecter les ondes diffusées par une pointe dont l'extrémité fait moins de 10 à 30 nm.

Grâce au développement de ces techniques, le microscope SNOM permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre de $\lambda/20$ soit environ 10 fois moins que la limite de résolution d'un microscope optique classique. Cependant, que ce soit en SNOM à ouverture ou en SNOM sans ouverture, il semble difficile d'améliorer encore la résolution. Il faut également noter que l'interprétation des images obtenus en SNOM est parfois délicate et soulève régulièrement des interrogations quant à l'origine des contrastes observés, car on ne sait pas à quel point la sonde perturbe le champ proche optique de l'échantillon.

1.4 Microscopie en champ proche à sonde active

1.4.1 Concept de la sonde active

Nous venons de voir que le SNOM a permis de vaincre la barrière théorique du critère de Rayleigh, en permettant d'atteindre des résolutions bien plus petites que la longueur d'onde, de l'ordre de 30 nm. Cependant le SNOM est maintenant confronté à une nouvelle barrière physique qui empêche d'aller plus loin en termes de résolution afin de répondre aux besoins grandissants des nanotechnologies.

Les résolutions actuelles du SNOM (environ 30 nm) apparaissent aujourd'hui insuffisantes pour répondre aux besoins des nanotechnologies. Pour aller au delà, l'idée qui s'est développée depuis une vingtaine d'années est de générer

la lumière directement dans le champ proche grâce à un nano-objet fluorescent (fluorophores, nanoparticules semiconductrices, centres luminescents). Ce concept où la sonde génère elle-même la lumière porte le nom de SNOM à «sonde active». En théorie, la résolution d'un SNOM à sonde active est définie par la taille de la source. Dans l'idéal, la sonde active pourrait être une molécule unique voire même un atome unique, permettant ainsi un gain conséquent sur la résolution. Les propriétés que doit posséder une telle sonde active sont relativement simples à énoncer :

- la sonde doit être la plus petite possible.
- son émission doit être intense et se faire à une énergie différente de l'excitation. Généralement on utilise l'émission de fluorescence.
- La sonde doit être le plus photostable possible, notamment elle ne doit pas présenter de clignotement ou de photoblanchiment.

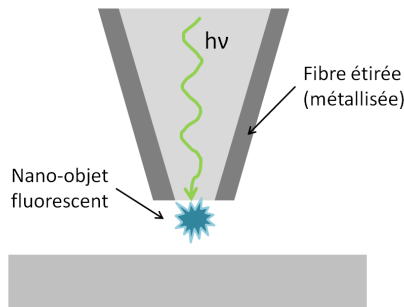


FIGURE 1.7 – *Principe de fonctionnement d'une sonde active fluorescence : le nano-objet fluorescent est placé à l'extrémité d'une pointe SNOM à ouverture.*

1.4.2 Etat de l'art

Les premiers travaux qui ont introduit le concept de sonde active sont ceux de Kopelman *et al.* en 1991 [16]. Ils proposent dans leur article de remplacer l'objet diffusant utilisé habituellement en SNOM sans ouverture par une zone active qui générera elle-même de la lumière. Ils utilisent une micro-pipette étirée et métallisée au bout de laquelle ils ont fait croître un verre organique fluorescent (plusieurs fluorophores et différents types de verres organiques ont été testés). Le cristal dépasse très légèrement de la pointe, créant une excroissance d'environ 40 nm. Cependant aucune image utilisant ce type de sonde

n'a été rapportée. Notons cependant que cette expérience a été réalisée avant l'apparition du SNOM utilisant un diapason à quartz pour asservir la hauteur de la pointe. La réalisation d'image avec une distance pointe-échantillon de quelques nanomètres était donc extrêmement délicate.

En 2000, une première avancée importante a été faite dans le domaine avec les premières images utilisant des sondes actives ayant une résolution de 180 nm. Ces expériences ont été réalisées par Michaelis *et al.* [17] dans le groupe de V.Sandoghdar (Figures 1.8(a)). Ils ont utilisé une source quasi-ponctuelle composée d'une seule molécule fluorescente pour imager un échantillon à très basse température (1,4 K). Pour réaliser cette source, les auteurs ont collé un microcristal de para-terphényl dopé par des molécules fluorescentes de terry-lène. A très basse température, les raies d'émission des fluorophores sont très fines, et en jouant sur la longueur d'onde d'excitation, ils ont réussi à exciter une seule des molécules présentes dans le cristal (spectroscopie d'excitation). Cette très belle expérience est reconnue comme une avancée importante dans le domaine de l'optique de champ proche et des sondes actives. Malgré tout, on peut noter un certain nombre de limitations dans l'expérience : le fonctionnement à très basse température en fait une expérience complexe ; le fluorophore photoblanchit relativement rapidement (même à 1,4 K) ; le cristal utilisé est relativement gros, et enfin l'adressage de la molécule ne permet pas de connaître sa position dans le cristal, celle-ci pouvant alors être assez loin de la surface du cristal et donc du champ proche de l'échantillon, ce qui limite fortement la résolution de l'expérience.

Depuis ces premières expériences, plusieurs types de sondes actives ont été rapportées, basés essentiellement sur l'émission de fluorescence de nanocristaux :

- Les premières sondes développées ont été des nano-cristaux dopés. Dans le cas de l'expérience de Michaelis, il s'agit de fluorophores organiques utilisés à très basse température. L'utilisation de ce type de molécules à température ambiante est délicate à cause de leur mauvaise stabilité photochimique (elles photoblanchissent rapidement) et de leur spectre d'émission large.

Ce type de molécules a été rapidement abandonné au profit de nanocristaux dopés par des ions terres rares qui présentent une forte émission de fluorescence, une durée de vie de l'état excité très longue, une bonne photostabilité et une raie d'émission très fine. On peut citer les travaux

de L.Aigouy et Y.De Wilde à l'ESPCI qui ont publiés en 2003 et 2005 plusieurs articles [18–20] sur la mise au point de sondes actives utilisant des particules de verre (200 nm à 1 μm) dopées par des ions erbium et ytterbium. Un SNOM est utilisé pour imager les nano-cristaux puis un des nano-cristaux est attaché à la pointe à l'aide d'une colle.

Il faut également citer les expériences qui ont été menées dans le groupe de S.Huant avec des nano-cristaux de YAG dopés aux ions Ce^{3+} , déposés directement à l'extrémité d'une pointe SNOM à ouverture par LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) [21].

- Les nano-cristaux semiconducteurs constituent la deuxième grande catégorie de sondes actives. En 2003, Shubeita *et al* utilise des nano-cristaux de CdSe dispersés dans une matrice polymère et déposés à l'extrémité d'une pointe de SNOM à ouverture (technique de trempage) pour réaliser des expériences de FRET (Förster resonance energy transfer) [22, 23]. Nicolas Chevalier, dans le groupe de S.Huant a également travaillé sur l'accrochage de particules de CdSe à l'extrémité de la pointe et à la caractérisation de ce type de sondes [24] (Figures 1.8(b)).

Ces particules possèdent de nombreux avantages : ce sont des objets de très petites tailles (inférieures à 10 nm) qui ont une émission intense et spectralement très fine. Par contre leur photostabilité, bien que meilleure que celle des molécules fluorescentes, n'est pas excellente, même si de gros progrès ont récemment été fait récemment [25, 26].

- La troisième catégorie de sondes actives est basée sur l'utilisation de centres luminescents dans des nano-cristaux. En 1996, dans un article publié par Sekatskii et Letokhov, ils utilisent des centres colorés présents à l'extrémité d'un cristal de LiF_2 [27]. Ces centres colorés permettent une émission localisée sur un seul atome ou une seule lacune du cristal. En 2000, dans le groupe de V.Sandoghdar, un nouveau type de sonde active est développé utilisant les centres NV de nano-diamants [28]. Un centre NV du diamant est constitué d'un atome d'azote positionné à proximité d'une lacune du réseau cristallin du diamant. Il présente une forte luminescence vers 640 nm. L'utilisation de ces centres colorés du diamant sera ensuite reprise par plusieurs groupes [29–31], l'un des grands avantages de ces matériaux étant leur excellente photostabilité et leur faible clignotement (Figure 1.8(c)).

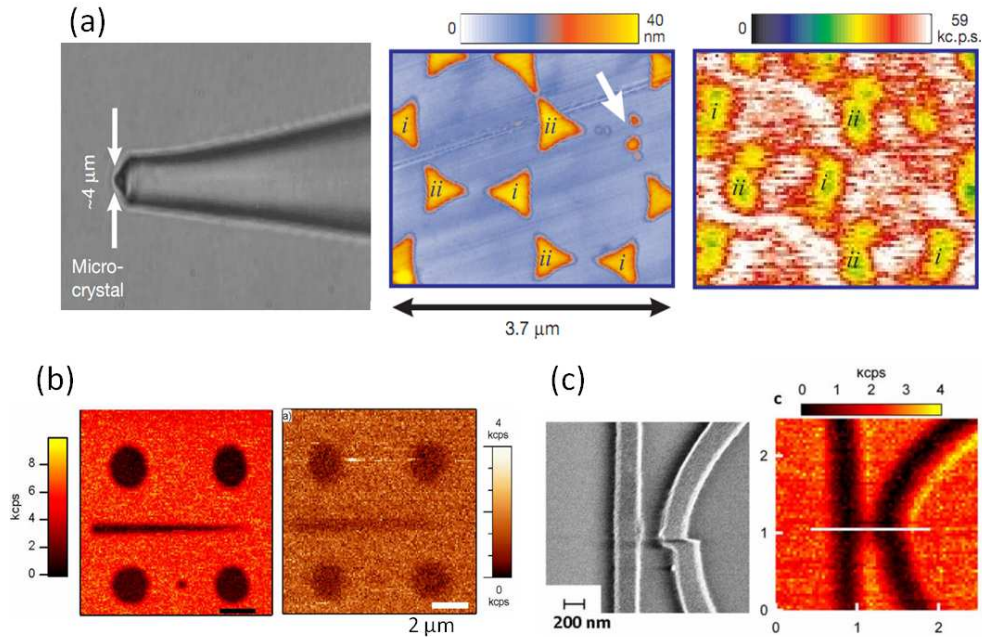


FIGURE 1.8 – Images obtenues avec différents types de sondes actives : **(a)** Extrait de Michaelis et al. [17] (à gauche) image optique du cristal de terphényl dopé terrylène collé au bout de la pointe, (au milieu) image topographique (AFM) de l'échantillon, (à droite) image optique obtenue grâce à l'émission de fluorescence d'une unique molécule de terrylène ; **(b)** Extrait de Sonnefraud et al. [32] (à gauche) image SNOM de structures d'or (en sombre) sur un substrat de verre, (à droite) image du même échantillon obtenue avec une sonde active à base de nano-cristaux de CdSe (les structures d'or apparaissent en sombre) ; **(c)** extrait de Cuche et al. [29] (à gauche) image SEM de structures de chrome sur un substrat de silice, (à droite) image du même échantillon obtenue avec une sonde active à base de nano-diamants.

Contrairement à l'objectif visé, toutes ces techniques, dont le développement date d'une dizaine d'années, n'ont permis d'atteindre pour le moment, que des résolutions limitées (de l'ordre de 90 nm), inférieures à celles qui ont pu être obtenues en SNOM. La limitation majeure dans ces expériences est la localisation et le positionnement de l'émetteur dans la sonde. Si la particule sonde utilisée est assez grosse (quelques centaines de nanomètres) alors on ne peut pas savoir précisément où se situe l'émetteur dans la sonde, ni même combien il y en a.

Dans le cas de particules plus petites, comme les nano-diamants ou les nanoparticules semiconductrices, la difficulté vient de l'accrochage de la particule à l'extrémité de la pointe et son positionnement par rapport à l'ouverture dans le cas d'une pointe SNOM à ouverture. Plusieurs techniques ont été développées avec chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

Il y a des techniques de trempage, ou "dip coating", qui consistent à tremper une pointe SNOM à ouverture dans un polymère contenant les nanoparticules (Figure 1.9(a)). Cette technique est très simple à mettre en œuvre mais elle ne permet pas de contrôler le nombre de particules accrochées à la pointe ni leur position par rapport à l'ouverture de la pointe.

Il existe également des techniques de collage qui assurent l'accrochage d'une seule ou d'un nombre limité de particules mais elles sont difficiles à mettre en place et nécessitent une vraie maîtrise du déplacement de la pointe.

- On peut utiliser une colle. Dans ce cas, on vient tremper la pointe dans une colle (par exemple la colle Norland Optical Adhesive NOA63 [19, 33]) puis on vient positionner la pointe sur la particule à accrocher (préablement repérée en imagerie SNOM classique) (Figure 1.9(b)). Cette technique nécessite de faire le bon choix de colle à la fois pour éviter les problèmes de retrait de la colle et pour ne pas trop modifier les propriétés de la pointe et de la particule.
- On peut également utiliser une pointe fonctionnalisée avec une très fine couche de polymère pour augmenter les interactions avec la particule. Kalkbrenner *et al.* [34] ont ainsi utilisé du PEI (polyéthylèneimine) déposé sur l'extrémité de la pointe pour accrocher des nanoparticules d'or à l'extrémité d'une pointe en tungstène (Figure 1.9(c)). Malgré la fonctionnalisation, l'accrochage reste faible et la particule se décroche assez rapidement.

Pour renforcer la stabilité mécanique de l'accrochage, on peut augmenter l'interaction électrostatique entre la pointe et la particule en utilisant des nano-particules chargées, comme les nano-diamants qui du fait de leur mode de préparation possèdent des charges négatives. La pointe est alors recouverte d'un film de polymère chargé positivement, comme la poly-L-lysine. L'interaction est alors suffisante pour permettre la réalisation d'images aussi bien à grandes distances pointe-échantillon (champ lointain) qu'à faibles distances (champ proche) [29].

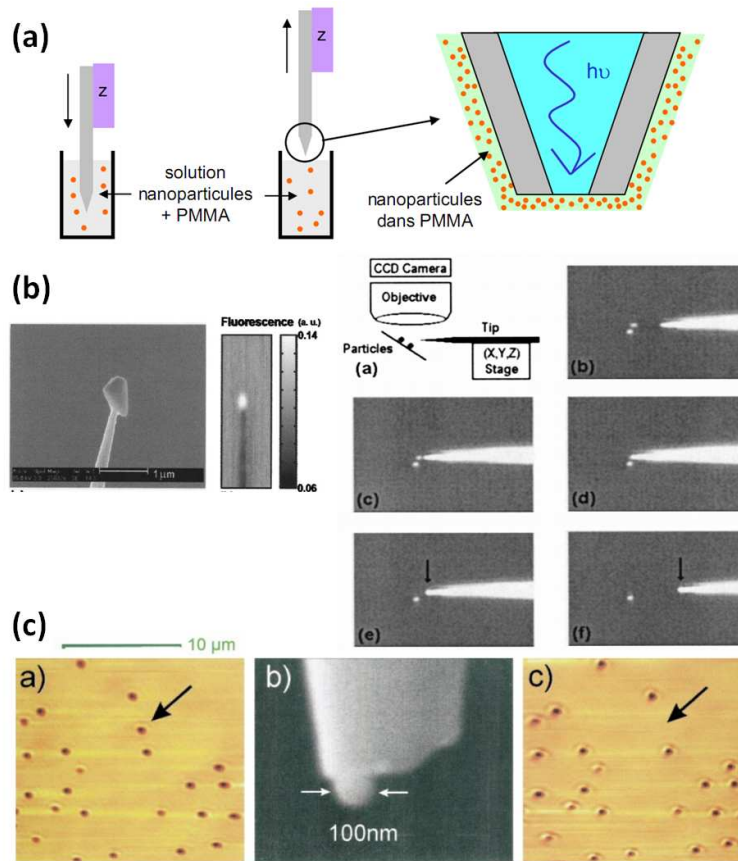


FIGURE 1.9 – Images illustrant les différents modes de fixation de la sonde à l’extrémité de la pointe : (a) illustration de la technique de “dip-coating” : la pointe est plongée dans une solution de nanoparticules diluées dans un polymère. La pointe est ensuite retirée lentement pour ne laisser qu’une fine couche de polymère à l’apex de la pointe ; (b) extrait de Aigouy et al. [19] (à gauche) image SEM d’un cristal fluorescent collé à l’extrémité de la pointe et l’image de fluorescence de la sonde elle-même, (à droite) dispositif et séquence d’images illustrant la méthode de collage d’une particule à l’extrémité d’une pointe recouverte de colle. (c) Extrait de Kalkbrenner et al. [34] (à gauche) image en microscopie confocale de nanoparticules d’or dispersées sur un substrat de verre avant accrochage, (au milieu) image en microscopie électronique d’une nanoparticule attachée au bout de la pointe, (à droite) image en microscopie confocale après l’accrochage de la particule. La flèche indique la particule qui a été accrochée ;

1.4.3 Sondes actives non linéaires

Ces expériences de microscopies optiques en champ proche à sondes actives à base de nano-objets fluorescents sont des techniques très récentes et qui, comme on vient de le voir, présentent un certain nombre de difficultés techniques : outre la fabrication d'un nano-objet de taille suffisamment restreinte et possédant de bonnes propriétés d'émission, les principaux points délicats sont :

- Le photoblanchiment et la photostabilité de l'émetteur.
- L'accrochage et le positionnement précis du nano-objet.

A la vue de ces difficultés, il apparaît naturel de chercher à développer une nouvelle technique de sonde active qui s'affranchirait en partie ou en totalité de ces difficultés.

Toutes les techniques présentées jusqu'ici sont basées sur l'émission de fluorescence car c'est une émission très intense et relativement bien découplée spectralement de l'excitation, mais elle est également indissociable des problèmes de photostabilité. Une idée a alors été proposée : l'utilisation d'un processus d'émission non linéaire appelé la génération de second harmonique (GSH) pour remplacer la fluorescence. La GSH est un processus qui apparaît uniquement lorsque le système considéré présente une non-centrosymétrie, comme un cristal uniaxe, un film polymère orienté ou encore une simple interface (plus de détails sur ce phénomène seront donnés dans le chapitre suivant). Malgré la nécessité d'une non-centrosymétrie, la génération de second harmonique possède des propriétés très intéressantes en termes de sondes actives. Tout d'abord l'émission de GSH est parfaitement découplée (spectralement) de l'excitation puisqu'elle se fait à la fréquence double. La génération de second harmonique est un phénomène de polarisation non-linéaire de la matière qui ne nécessite pas de transiter par un état excité de la molécule ou de l'atome considéré (le processus est dit non-résonant). De ce fait, la GSH est un processus très intéressant en terme de photostabilité puisqu'il n'est pas soumis au photoblanchiment ni au clignotement.

Des travaux ont déjà été réalisés dans ce domaine pour étudier les propriétés d'émission de second harmonique de nano-objets. A l'ENS de Cachan, le groupe de Jean-François Roch, s'est intéressé à la GSH de nano-cristaux de KTP ($KTiOPO_4$), qui est un cristal très utilisés en optique non linéaire. Malgré le choix de ce cristal bien adapté à la génération de second harmonique, le

signal émis est assez faible. Pour s'affranchir en partie de ce problème, ils ont mis en place une mesure de l'amplitude et de la phase du signal par détection cohérente homodyne équilibrée afin d'améliorer la sensibilité de mesure du signal. Même si à l'heure actuelle le dispositif ne permet pas encore de détecter le signal de GSH d'un très petit nano-cristal de KTP, l'expérience n'en est pas moins prometteuse. Cependant, cette expérience nécessite encore de passer par l'étape difficile de l'accrochage du nano-cristal à l'extrémité de la pointe.

D'autres expériences très intéressantes ont été menées par plusieurs groupes [35–39] en utilisant l'émission de second harmonique de la pointe elle-même pour s'affranchir des difficultés liées à l'accrochage. Ils ont montré la possibilité d'obtenir une émission de GSH très localisée à l'extrémité d'une pointe en or lorsque celle-ci est éclairée par un faisceau laser fortement focalisé ayant une composante de polarisation selon l'axe de la pointe.

Cependant, la GSH est un processus très peu intense, et l'extrémité d'une pointe en or n'est pas un objet optimisé pour ce type d'émission. Pour avoir un signal détectable, Bouhelier *et al.* bénéficient d'effets d'exaltation de champ, qui permettent d'amplifier fortement le champ à proximité de la pointe. En effet, le champ électromagnétique à proximité d'une nanostructure métallique peut se trouver très fortement exalté lorsque la nanostructure est éclairée dans les bonnes conditions spectrale, angulaire et de polarisation. Les effets qui entrent alors en jeu dans cette exaltation sont soit des effets géométriques tels que l'effet de pointe, soit des effets électroniques tels que les résonances de plasmon de surface, ou de plasmon localisé. Ces effets d'exaltation permettent d'obtenir des amplifications du champ électromagnétique d'un facteur 10^2 à 10^6 , ce qui conduit à de très fortes amplifications du signal de la sonde active, lorsque celle-ci se trouve dans la zone d'exaltation. Grâce à ces exaltations, on peut détecter l'émission de second harmonique de nano-objet ayant une émission assez faible, comme l'extrémité d'une pointe en or utilisée dans les expériences de Bouhelier. Ces phénomènes d'exaltation de champ seront vus plus en détail dans le chapitre 4.

Pourtant, aucune image de "nanoscopie GSH" n'a été réalisée soit parce que, malgré l'exaltation de champ, la source n'est pas suffisamment intense, soit parce que le signal est trop dépendant de la forme de la pointe

Malgré cela, cette expérience est très intéressante car elle met en avant l'intérêt d'utiliser des effets d'exaltations de champ pour augmenter l'intensité de l'émission de GSH. Ces exaltations ont une autre propriété très intéressante : elles sont très fortement localisées (à l'échelle nanométrique). L'utilisation de ces phénomènes d'exaltations est donc double dans le cadre de la réalisation de sonde active car elles amplifient le signal et le localisent davantage. On notera que ces effets d'exaltations sont immédiats en GSH alors qu'ils sont difficiles à mettre à profit dans le cas de processus de fluorescence. en effet ces exaltations sont localisées à seulement quelques nanomètres de la surface métallique. Or à ces distances, les caractéristiques de l'émission de fluorescence sont fortement modifiées par la présence de la nano-structure métallique : la durée de vie de l'état excité diminue sensiblement, de même pour l'intensité de fluorescence, signe d'un couplage non radiatif entre l'émetteur et le métal [40–44]. C'est le phénomène d'inhibition de fluorescence, aussi appelé *quenching*.

1.4.4 Concept original : GSH sous pointe STM

Pour aller au delà des expériences de GSH réalisées par Alexandre Bouhelier, on se propose dans cette thèse de développer une technique de sonde active associant l'utilisation d'une pointe métallique avec celle de molécules en solution. En choisissant des molécules ayant de bonnes propriétés non linéaires, on souhaite créer une sonde active optimisée pour la génération de second harmonique, permettant d'obtenir une émission lumineuse intense. On a choisit de travailler avec des molécules en solution afin d'éviter les difficultés liées à l'accrochage d'un nano-objet à l'extrémité de la pointe.

En terme de résolution, la taille de la sonde est déterminée par les dimensions de la pointe, soit potentiellement quelques dizaines de nanomètres. En utilisant les phénomènes d'exaltation de champ au voisinage immédiat de la pointe, cette taille peut encore être réduite tout en conservant un niveau de signal suffisant. Le détail du fonctionnement et la validation expérimentale de ce nouveau type de sonde active fait l'objet du chapitre suivant.

Conclusion

Aujourd'hui, le SNOM permet de collecter les ondes portant les détails fins de l'échantillon, qui sont confinées à sa surface, dans le champ proche optique. Il permet d'atteindre des résolutions jusqu'à 30 nm.

Pour répondre aux besoins grandissants des nanotechnologies, le SNOM a subi un nouveau développement technologique avec l'apparition du SNOM à sonde active, dans lequel un nano-objet fluorescent, attaché à l'extrémité de la pointe SNOM, sert de nano-source lumineuse.

La technique de SNOM à sonde active fluorescente n'a pas encore réussi à égaler les performances du SNOM classique, principalement pour deux raisons : la mauvaise stabilité photochimique de l'émetteur et les difficultés liées à l'accrochage du nano-objet à l'extrémité de la pointe.

On se propose de développer une méthode originale permettant de contourner ces deux difficultés en utilisant l'émission de second harmonique de molécules non linéaires en solution.

Bibliographie

- [1] GUSTAFSSON M. G. L. *Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy*. Journal of Microscopy-oxford **198**, 82–87 (2000).
- [2] WILLIG K. I., RIZZOLI S. O., WESTPHAL V., JAHN R. et HELL S. W. *STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis*. Nature **440**, 935–939 (2006).
- [3] RUST M. J., BATES M. et ZHUANG X. W. *Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM)*. Nature Methods **3**, 793–795 (2006).
- [4] BETZIG E. et al. *Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution*. Science **313**, 1642–1645 (2006).
- [5] WALTER N. G., HUANG C.-Y., MANZO A. J. et SOBHY M. A. *Do-it-yourself guide : how to use the modern single-molecule toolkit*. Nat Meth **5**, 475–489 (2008).
- [6] SYNGE E. *A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic regien*. Phil. Mag **6**, 356 (1928).
- [7] SYNGE E. *An application of piezoelectricity to microscopy*. Phil. Mag **13**, 297 (1932).
- [8] LEMOINE P.-A. et DE WILDE Y. *La nano-imagerie par microscopie optique en champ proche*. Les techniques de l'ingenieur (2007).
- [9] BINNIG G. et ROHRER H. *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta **55**, 726–735 (1982).
- [10] BINNIG G., QUATE C. F. et GERBER C. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters **56**, 930–933 (1986).
- [11] GROSS L., MOHN F., MOLL N., LILJEROTH P. et MEYER G. *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*. Science **325**, 1110–1114 (2009).

-
- [12] POHL D. W., DENK W. *et* LANZ M. *Optical Stethoscopy - Image Recording With Resolution $\lambda/20$* . Applied Physics Letters **44**, 651–653 (1984).
- [13] KARRAI K. *et* GROBER R. D. *Piezoelectric Tip-sample Distance Control For Near-field Optical Microscopes*. Applied Physics Letters **66**, 1842–1844 (1995).
- [14] BETZIG E., TRAUTMAN J. K., HARRIS T. D., WEINER J. S. *et* KOSTELAK R. L. *Breaking the Diffraction Barrier - Optical Microscopy On A Nanometric Scale*. Science **251**, 1468–1470 (1991).
- [15] B. HECHT H. H., D.W. POHL *et* NOVOTNY L. *Photons and Local Probes*. In *NATO Series E 300* (1995).
- [16] KOPELMAN R. *et al.* *Evanescence Luminescence and Nanometer-size Light-source*. Journal of Luminescence **48-9**, 871–875 (1991).
- [17] MICHAELIS J., HETTICH C., MLYNEK J. *et* SANDOGHDAR V. *Optical microscopy using a single-molecule light source*. Nature **405**, 325–328 (2000).
- [18] AIGOUY L., DE WILDE Y. *et* MORTIER M. *Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe*. Applied Physics Letters **83**, 147–149 (2003).
- [19] AIGOUY L., DE WILDE Y., MORTIER M., GIERAK J. *et* BOURHIS E. *Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth-doped glass-particle-based tips for near-field optical imaging applications*. Applied Optics **43**, 3829–3837 (2004).
- [20] AIGOUY L., TESSIER G., MORTIER M. *et* CHARLOT B. *Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe*. Applied Physics Letters **87**, 184105 (2005).
- [21] CUCHE A. *et al.* *Fluorescent oxide nanoparticles adapted to active tips for near-field optics*. Nanotechnology **20**, 015603 (2009).
- [22] SHUBEITA G. T., SEKATSKII S. K., DIETLER G. *et* LETOKHOV V. S. *Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy*. Applied Physics Letters **80**, 2625–2627 (2002).
- [23] SHUBEITA G. T. *et al.* *Scanning near-field optical microscopy using semiconductor nanocrystals as a local fluorescence and fluorescence resonance energy transfer source*. Journal of Microscopy-oxford **210**, 274–278 (2003).
- [24] CHEVALIER N. *et al.* *CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy*. Nanotechnology **16**, 613–618 (2005).
- [25] MAHLER B. *et al.* *Towards non-blinking colloidal quantum dots*. Nature Materials **7**, 659–664 (2008).
- [26] WANG X. Y. *et al.* *Non-blinking semiconductor nanocrystals*. Nature **459**, 686–689 (2009).

-
- [27] SEKATSKII S. K. *et* LETOKHOV V. S. *Single fluorescence centers on the tips of crystal needles : First observation and prospects for application in scanning one-atom fluorescence microscopy*. Applied Physics B-lasers and Optics **63**, 525–530 (1996).
- [28] SANDOGHDAR V. *et* MLYNEK J. *Prospects of apertureless SNOM with active probes*. Journal of Optics A : Pure and Applied Optics **1**, 523 (1999).
- [29] CUCHE A. *et al.* *Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip*. Optics Express **17**, 19969–19980 (2009).
- [30] CUCHE A. *et al.* *Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobe for biology and near-field optics*. Journal of Luminescence **129**, 1475–1477 (2009).
- [31] FAKLARIS O. *et al.* *Comparison of the photoluminescence properties of semiconductor quantum dots and non-blinking diamond nanoparticles. Observation of the diffusion of diamond nanoparticles in living cells*. Journal of the European Optical Society-rapid Publications **4**, 09035 (2009).
- [32] SONNEFRAUD Y. *et al.* *Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip*. Optics Express **14**, 10596–10602 (2006).
- [33] AIGOUY L. *et al.* *Scanning near-field optical microscope working with a CdSe/ZnS quantum dot based optical detector*. Review of Scientific Instruments **77**, 063702 (2006).
- [34] KALKBRENNER T., RAMSTEIN M., MLYNEK J. *et* SANDOGHDAR V. *A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy*. Journal of Microscopy-oxford **202**, 72–76 (2001).
- [35] BOUHELIER A., BEVERSLUIS M., HARTSCHUH A. *et* NOVOTNY L. *Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement*. Physical Review Letters **90**, 013903 (2003).
- [36] LABARDI M. *et al.* *Highly efficient second-harmonic nanosource for near-field optics and microscopy*. Optics Letters **29**, 62–64 (2004).
- [37] TAKAHASHI S. *et* ZAYATS A. V. *Near-field second-harmonic generation at a metal tip apex*. Applied Physics Letters **80**, 3479–3481 (2002).
- [38] NEACSU C. C., REIDER G. A. *et* RASCHKE M. B. *Second-harmonic generation from nanoscopic metal tips : Symmetry selection rules for single asymmetric nanostructures*. Physical Review B **71**, 201402 (2005).
- [39] LAROCHE T., BAIDA F. I. *et* VAN LABEKE D. *Three-dimensional finite-difference time-domain study of enhanced second-harmonic generation at the end of a apertureless scanning near-field optical microscope metal tip*. Journal of the Optical Society of America B-optical Physics **22**, 1045–1051 (2005).

- [40] DREXHAGE K. H., KUHN H. *et* SCHAFER F. P. *Variation of Fluorescence Decay Time of A Molecule In Front of A Mirror*. Berichte Der Bunsen-gesellschaft Fur Physikalische Chemie **72**, 329 (1968).
- [41] DREXHAGE K. H. *Monomolecular Layers and Light*. Scientific American **222**, 108–119 (1970).
- [42] KUHN H. *Classical Aspects of Energy Transfer In Molecular Systems*. Journal of Chemical Physics **53**, 101–108 (1970).
- [43] CHANCE R. R., PROCK A. *et* SILBEY R. *Lifetime of An Excited Molecule Near A Metal Mirror - Energy-transfer In Eu³⁺-silver System*. Journal of Chemical Physics **60**, 2184–2185 (1974).
- [44] FORD G. W. *et* WEBER W. H. *Electromagnetic-interactions of Molecules With Metal-surfaces*. Physics Reports-review Section of Physics Letters **113**, 195–287 (1984).

Chapitre 2

Génération localisée de second harmonique induite par un champ électrique : nano-EFISHG

Sommaire

2.1 Nano-EFISHG : principe	45
2.1.1 GSH à l'échelle de la molécule unique	45
2.1.2 GSH à l'échelle macroscopique	47
2.1.3 Émission cohérente et molécules orientées	48
2.1.4 La technique d'EFISHG	49
2.1.5 Localisation du phénomène d'EFISHG	52
2.2 Nano-EFISHG : mise en œuvre	54
2.2.1 Conception de l'expérience	54
2.2.2 Dispositif expérimental	61
2.3 Résultats Expérimentaux	69
2.3.1 Validation de l'expérience de nano-EFISHG	69
2.3.2 Dépendance en tension	72
2.3.3 Influence de la distance pointe - échantillon	82
2.3.4 Influence des non-linéarités d'ordre supérieur	86
2.4 Nano-EFISHG : bilan et perspectives	88
2.4.1 Estimation de la résolution actuelle	88
2.4.2 Limite de résolution du système	89
2.4.3 Vers la microscopie à sonde active	90

Dans ce chapitre, on abordera les aspects théoriques du phénomène de génération de second harmonique dans les matériaux moléculaires et on s'intéressera à son utilisation comme sonde active pour la microscopie optique à très haute résolution. On détaillera ensuite l'expérience qui a été mise en place pour démontrer la faisabilité de ce type de sonde active. On étudiera le comportement du signal mesuré et on discutera de son origine.

2.1 Nano-EFISHG : principe

2.1.1 GSH à l'échelle de la molécule unique

Commençons par étudier le phénomène de génération de second harmonique à l'échelle de la molécule. Lorsque l'interaction entre la lumière et la matière devient non linéaire, l'un des effets observables est l'apparition d'un signal de fréquence double par rapport à l'excitation : c'est la génération de second harmonique GSH (en anglais Second Harmonic Generation, SHG), aussi appelée doublage de fréquence. Ce phénomène est également décrit comme la conversion de 2 photons incidents de pulsation ω en un seul photon de pulsation 2ω .

Pour voir apparaître ce phénomène, le champ électromagnétique du laser doit être suffisamment intense pour perturber le nuage électronique de la molécule de manière anharmonique. Pour cela, il faut que le champ soit de l'ordre de grandeur du champ de cohésion des électrons au sein de la molécule ($E_i \simeq 1/(4\pi\epsilon_0 d^2) \simeq 10^{11} \text{V/m}$). Le moment dipolaire de la molécule se développe alors en une série de termes harmoniques :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_\omega + \vec{\mu}_{2\omega} + \vec{\mu}_{3\omega} + \dots \quad (2.1)$$

On définit $\vec{\mu}_0$, $\vec{\mu}_\omega$, $\vec{\mu}_{2\omega}$ et $\vec{\mu}_{3\omega}$, les moments dipolaires d'ordre 0 (permanent), d'ordre 1 (linéaire), d'ordre 2 (quadratique) et d'ordre 3. Ces moments dipolaires s'expriment en fonction de puissances successives du champ électrique \vec{E}_ω .

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_\omega &= \alpha \vec{E}_\omega \\ \vec{\mu}_{2\omega} &= \beta \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \\ \vec{\mu}_{3\omega} &= \gamma \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec :

α , la polarisabilité linéaire (tenseur d'ordre 2)

β , l'hyperpolarisabilité (tenseur d'ordre 3)

γ , l'hyperpolarisabilité d'ordre 3 (tenseur d'ordre 4).

La génération de second harmonique est une réponse quadratique et fait donc intervenir un tenseur d'ordre 3 : l'hyperpolarisabilité β de la molécule. On adoptera dans la suite la notation usuelle $\beta(2\omega; \omega, \omega)$ pour décrire le phénomène de génération de second harmonique correspondant à la conversion de deux photons incidents de pulsation ω en un photon de pulsation 2ω au sein d'une molécule. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, les tenseurs d'ordre impair sont nuls dans les systèmes centrosymétriques. Ainsi une molécule présentant un centre d'inversion aura une hyperpolarisabilité β nulle et ne présentera pas d'activité non linéaire quadratique.

Pour savoir s'il est possible d'utiliser la génération de second harmonique d'une molécule pour créer une source lumineuse nanométrique, il faut calculer l'intensité de GSH rayonnée par cette molécule.

Considérons donc une molécule éclairée par une onde électromagnétique très intense à la pulsation ω . En première approximation, la molécule peut être assimilée à un simple dipôle électrique. La puissance rayonnée à 2ω dans tout l'espace par une molécule unique s'écrit donc :

$$\mathcal{P}_{2\omega}^{\text{rayonnée}} = \frac{\omega^4 \mu_{2\omega}^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \quad (2.3)$$

Pour une molécule ayant de bonnes propriétés non linéaires, l'ordre de grandeur de β est $10^{-48} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ (valeur correspondant au β de la molécule de Disperse Red 1, à la longueur d'onde de $1,06 \mu\text{m}$, [1]). Si on considère une telle molécule éclairée par un faisceau laser dont la densité de puissance vaut 1 GW/cm^2 , l'intensité totale rayonnée à la fréquence 2ω est de $0,05 \text{ photons/s}$. Cette valeur, très faible, se situe bien en dessous des valeurs de bruit d'obscurité de la plupart des détecteurs.

Le phénomène de génération de second harmonique est donc trop faible pour être utilisé à l'échelle de la molécule unique. Cependant le niveau de signal est suffisant pour que l'on puisse concevoir de réaliser une source nanométrique de second harmonique, composée d'un nombre réduit de molécules.

2.1.2 GSH à l'échelle macroscopique

Considérons donc un milieu moléculaire macroscopique, composé d'un ensemble de molécules en solution et étudions ces propriétés non linéaires.

Au niveau macroscopique, la génération de second harmonique se décrit comme une polarisation non-linéaire du milieu. Dans des conditions d'éclairement très intenses (typiquement des irradiances de l'ordre de 1 GW/cm²), la polarisation linéaire ne suffit plus à décrire le matériau, on développe alors la polarisation induite en une série de termes harmoniques :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_\omega + \vec{P}_{2\omega} + \vec{P}_{3\omega} + \dots \quad (2.4)$$

On définit ainsi \vec{P}_0 , \vec{P}_ω , $\vec{P}_{2\omega}$ et $\vec{P}_{3\omega}$, les polarisations respectivement d'ordre 0 (permanente), d'ordre 1 (linéaire), d'ordre 2 (quadratique) et d'ordre 3. Ces moments dipolaires induits s'expriment en fonction de puissances successives du champ électrique \vec{E}_ω :

$$\begin{aligned} \vec{P}_\omega &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}_\omega \\ \vec{P}_{2\omega} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \\ \vec{P}_{3\omega} &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \end{aligned} \quad (2.5)$$

avec :

- $\chi^{(1)}$, la susceptibilité électrique d'ordre 1 (tenseur d'ordre 2).
- $\chi^{(2)}$, la susceptibilité électrique d'ordre 2 (tenseur d'ordre 3).
- $\chi^{(3)}$, la susceptibilité électrique d'ordre 3 (tenseur d'ordre 4).

Au niveau macroscopique, la génération de second harmonique fait donc intervenir un tenseur d'ordre 3 : la susceptibilité électrique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$. On adoptera par la suite la notation usuelle pour décrire les phénomènes de génération de second harmonique : $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ qui décrit la conversion de deux photons de pulsation ω en un photon de pulsation 2ω . Dans le cadre de l'approximation dipolaire, les tenseurs d'ordre impair s'annulent dans les systèmes centrosymétriques. Ainsi pour qu'un matériau puisse présenter une activité non linéaire quadratique, il ne doit pas présenter un centre d'inversion.

Dans le cas particulier d'un milieu moléculaire, la polarisation induite à la pulsation 2ω , $\vec{P}_{2\omega}$, peut s'exprimer comme la somme, sur l'ensemble du volume sondé $V_{\text{sondé}}$, des moments dipolaires induits $\vec{\mu}_{i,2\omega}$ de chacune des molécules i .

$$\vec{P}_{2\omega} = \frac{1}{V_{\text{sondé}}} \sum_i \vec{\mu}_{i,2\omega} = N \langle \vec{\mu}_i \rangle_{V_{\text{sondé}}} \quad (2.6)$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume et $\langle \mu_i \rangle$ représente la moyenne spatiale des moments dipolaires induits à 2ω .

En négligeant les facteurs de champ local, il est possible de tirer de cette relation, une expression de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ en fonction de l'hyperpolarisabilité des molécules.

$$\boxed{\varepsilon_0 \chi^{(2)} = N \langle \beta \rangle_{V_{\text{sondé}}}} \quad (2.7)$$

La susceptibilité d'ordre 2 d'un matériau moléculaire dépend donc essentiellement de trois paramètres :

- le nombre de molécules par unité de volumes N
- la valeur de l'hyperpolarisabilité β des molécules
- l'organisation des molécules (via le terme $\langle \cdot \rangle_{V_{\text{sondé}}}$)

2.1.3 Émission cohérente et molécules orientées

Considérons maintenant le signal mesuré lorsque l'on éclaire un volume $V_{\text{sondé}}$ de molécules. Ce signal correspond à l'intégrale sur ce volume de l'intensité de GSH rayonnée par les molécules. On se limite au cas d'un volume sondé de taille restreinte ($V_{\text{sondé}} \ll \lambda^3$), pour lequel les effets de la propagation peuvent être négligés. L'intensité totale de GSH s'exprime alors de la façon suivante :

$$I_{2\omega}^{GSH} = \|\vec{E}_{2\omega}\|^2 \propto \int_V \|\chi^{(2)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega\|^2 dV \propto \int_V \|\chi^{(2)}\|^2 E_\omega^4 dV \propto N^2 \langle \beta \rangle_V^2 I_\omega^2 V_{\text{sondé}}^2 \quad (2.8)$$

On remarque également une dépendance quadratique du signal avec le nombre N de molécules, dépendance qu'on ne retrouve pas dans d'autres processus d'ordre 2 tels que la fluorescence à 2 photons. Ce caractère quadratique est très intéressant dans l'objectif de créer une source lumineuse utilisant la génération de second harmonique : en considérant qu'une molécule seule émet

0,05 photons/s, on peut calculer le nombre de molécules nécessaires pour obtenir une source émettant 100 photons/s : $N^2 = 100/0,05 = 2000$ donc $N = 45$ molécules. On voit que, théoriquement, un ensemble de 45 molécules orientées suffit à obtenir une source lumineuse suffisamment intense pour être utilisée comme sonde active. Notons que ce chiffre est théorique car il implique que l'on soit capable de détecter la totalité de l'intensité rayonnée par ces molécules.

Cette dépendance quadratique avec N n'est possible que lorsque le processus de génération de second harmonique est cohérent, c'est-à-dire lorsqu'il existe une relation de phase non aléatoire entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique. C'est ce qu'impose le terme $\langle\beta\rangle^2$. Pour mieux comprendre ce qui se passe, considérons un ensemble de molécules en solution. On assimilera ces molécules à de simples dipôles électriques.

Du fait de l'agitation thermique, une solution est un milieu centro-symétrique, les orientations des molécules sont aléatoires. Par conséquent, le terme $\langle\beta\rangle^2$ est nul. Comme chaque molécule a une orientation quelconque, il n'y a aucune relation de phase entre les ondes à 2ω émises par chacune des molécules et le processus de génération de second harmonique est dit incohérent.

Le signal n'est pas nul pour autant. Du fait des fluctuations d'orientation des molécules dans la solution, on peut considérer qu'à chaque instant un certain nombre de molécules se trouve orienté dans le même sens. Cette non-centrosymétrie instantanée due aux fluctuations d'orientation suffit à générer un signal de second harmonique. C'est ce qu'on appelle le processus de diffusion Hyper-Rayleigh (en anglais Hyper-Rayleigh Scattering, HRS) [2]. Ce processus est incohérent et par conséquent son intensité dépend de façon linéaire du nombre de molécules.

Pour que le terme $\langle\beta\rangle^2$ ne soit pas nul, il faut briser la symétrie de la solution, par exemple en imposant une orientation privilégiée aux molécules. Dès lors que le milieu est non centrosymétrique, la génération de second harmonique est dite cohérente, et le signal émis est quadratique avec N .

2.1.4 La technique d'EFISHG

Une manière classique de briser la symétrie d'un milieu contenant un ensemble de dipôles est d'appliquer un champ électrique statique. Le champ électrique \vec{E}_0 exerce alors un couple $\vec{\Gamma} = \vec{\mu}_0 \wedge \vec{E}_0$ sur les dipôles (de moment

dipolaire $\vec{\mu}_0$ qui s'orientent partiellement dans le sens du champ électrique et l'isotropie du milieu est rompue. Cette méthode d'orientation permet de faire apparaître des propriétés non linéaires d'ordre 2 dans un milieu à l'origine isotrope. Elle est notamment à la base de la réalisation de modulateurs électro-optiques polymères, dans lesquels l'orientation de molécules chromophores greffées au polymère induit une variation d'indice dépendant du champ électrique appliqué (via le terme $\chi^{(2)}(\omega; \omega, 0)$) [3].

Cette méthode d'orientation rend également possible la génération d'un signal de second harmonique dans un milieu moléculaire. Grâce à l'application d'un champ électrique, les orientations des molécules ne sont plus aléatoires et le processus de conversion de fréquence devient cohérent. Le signal de second harmonique varie alors bien en N^2 , et peut facilement être détecté. Cette technique s'appelle la génération de second harmonique induite par champ électrique (en anglais Electric Field Induced Second Harmonic Generation, EFISHG). Elle a été développée dans les années 60, notamment pour mesurer les valeurs d'hyperpolarisabilité de molécules en solution, en vue de leur utilisation et leur optimisation en optique non linéaire [4].

La technique d'EFISHG va donc permettre de rompre l'isotropie du milieu et assurer que le terme $\langle \beta \rangle^2$ soit non nul. On peut alors recalculer l'expression de la susceptibilité diélectrique $\chi^{(2)}$ en présence d'un champ électrique statique.

Considérons un champ électrique statique \vec{E}_0 dirigé selon l'axe Z et interagissant avec des molécules quasi linéaires (d'axe i) possédant un moment dipolaire permanent μ_0 . La susceptibilité macroscopique $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ induite par l'orientation des molécules s'exprime comme la moyenne des hyperpolarisabilités β , pondérée par une fonction d'orientation dépendant du champ statique E_0 [5]. Le terme $\chi_{X,Y,Z}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ s'écrit alors :

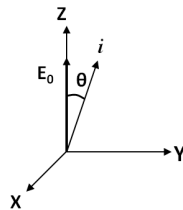


FIGURE 2.1 – Schéma du repère utilisé pour le calcul des coefficients du tenseur $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$; i représente l'axe de la molécule.

$$\chi_{X,Y,Z}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \propto N\beta_{iii}(2\omega; \omega, \omega) \frac{\int \exp\left(\frac{\mu_0 E_0}{kT} \cos \theta\right) (\vec{X} \cdot \vec{i})(\vec{Y} \cdot \vec{i})(\vec{Z} \cdot \vec{i}) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 E_0}{kT} \cos \theta\right) d\Omega} \quad (2.9)$$

avec θ l'angle entre l'axe microscopique i du dipôle de la molécule et l'axe macroscopique Z du champ électrique E_0 ; $d\Omega$ l'élément d'angle solide tel que $\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta)$; N le nombre de molécules par unité de volume.

Pour des valeurs du champ électrique inférieures à $100 \text{ V}/\mu\text{m}$, on peut faire l'approximation $\mu_0 E_0/kT \ll 1$ et ainsi utiliser un développement limité à l'ordre 1 de l'expression précédente. On obtient, après intégration :

$$\chi_{ZZZ}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \propto N\beta_{iii} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\mu_0 E_0}{kT}\right) - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu_0 E_0}{kT}\right)^3 + \dots \right] \approx \frac{N\beta_{iii} \mu_0 E_0}{5 kT} \quad (2.10)$$

Si l'on reprend l'expression de la polarisation induite à 2ω :

$$\vec{P}_{2\omega} = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \quad (2.11)$$

que l'on peut écrire sous la forme matricielle simplifiée :

$$\vec{P}_{2\omega} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{XXX}^{(2)} & \chi_{XYY}^{(2)} & \chi_{XZZ}^{(2)} & \chi_{XYZ}^{(2)} & \chi_{XXZ}^{(2)} & \chi_{XXY}^{(2)} \\ \chi_{YXX}^{(2)} & \chi_{YYY}^{(2)} & \chi_{YZZ}^{(2)} & \chi_{YYZ}^{(2)} & \chi_{YXZ}^{(2)} & \chi_{YXY}^{(2)} \\ \chi_{ZXX}^{(2)} & \chi_{ZYY}^{(2)} & \chi_{ZZZ}^{(2)} & \chi_{ZYZ}^{(2)} & \chi_{ZXZ}^{(2)} & \chi_{ZXY}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X E_X \\ E_Y E_Y \\ E_Z E_Z \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

En reprenant le calcul de l'expression 2.9 dans le cas d'un ensemble de molécules dipolaires orientées dans un champ électrique statique dirigé selon l'axe Z , le produit tensoriel précédent 2.12 peut être simplifié de la façon suivante [5] :

$$\vec{P}_{2\omega} \simeq \frac{N\beta_{iii} \mu_0 E_0}{5 kT} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 & 0 \\ 1/3 & 1/3 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X E_X \\ E_Y E_Y \\ E_Z E_Z \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

On observe que le terme tensoriel $\chi_{ZZZ}^{(2)}$ est 3 fois plus grand que les termes croisés $\chi_{ZXX}^{(2)}$ et $\chi_{ZYY}^{(2)}$. En d'autres termes, la génération de second harmonique est beaucoup plus efficace lorsque les molécules sont excitées avec un champ électromagnétique \vec{E}_ω parallèle à l'axe d'orientation des molécules, c'est à dire parallèle au champ électrique statique \vec{E}_0 .

On peut maintenant écrire l'intensité du signal à 2ω :

$$\boxed{I_{2\omega} \propto \int_{V_{\text{sondé}}} \|\chi^{(2)}\|^2 I_\omega^2 dV \propto N^2 \beta^2 \left(\frac{\mu_0 E_0}{kT}\right)^2 I_\omega^2 V_{\text{sondé}}^2} \quad (2.14)$$

Pour résumer, l'utilisation de la technique d'EFISHG permet de s'affranchir de l'isotropie du milieu liquide en orientant les molécules dans un champ électrique statique. On obtient alors un signal de second harmonique :

- quadratique avec l'intensité du laser comme tous les processus non linéaires d'ordre 2,
- cohérent donc quadratique avec le nombre de molécules orientées, assurant un signal fort provenant d'un nombre très réduit de molécules,
- quadratique avec l'amplitude du champ électrique statique E_0 , via le taux d'orientation des molécules.

2.1.5 Localisation du phénomène d'EFISHG

Dans le cadre de cette thèse, on se propose de créer une nano-source de lumière en utilisant le principe de l'EFISHG. Pour cela, il faut être capable de localiser la zone active en GSH dans un volume de dimension nanométrique, typiquement de la dizaine à quelques dizaines de nanomètres. La localisation du signal est directement liée à la dimension latérale de l'électrode utilisée pour appliquer le champ électrique statique qui oriente les molécules. Une façon simple d'obtenir la localisation de l'effet d'EFISHG est donc d'utiliser une électrode de très petite dimension pour appliquer le champ, par exemple une pointe métallique.

L'utilisation d'une pointe métallique comme électrode présente plusieurs avantages. Depuis le développement des techniques de microscopies à sondes locales, telles que le STM ou l'AFM, les systèmes de positionnement se sont développés et permettent de contrôler à l'échelle sub-nanométrique la position de la pointe aussi bien latéralement que verticalement. De plus, de nombreuses

méthodes ont été développées pour fabriquer des pointes métalliques de dimensions nanométriques, avec des rayons de courbure allant jusqu'à la dizaine de nanomètres (cf Annexe A). Tout ces éléments font de l'utilisation d'une pointe métallique de STM un choix évident de nano-électrode.

Le principe de l'expérience est donc le suivant : on dépose, sur un substrat conducteur maintenu à la masse, une goutte de solution contenant des molécules non-linéaires possédant un fort moment dipolaire permanent. On approche ensuite une pointe métallique dans la solution jusqu'à quelques dizaines ou quelques centaines de nanomètres de la surface du substrat.

Si aucune tension n'est appliquée à la pointe, la solution est isotrope et la susceptibilité diélectrique $\chi^{(2)}$ reste nulle. En focalisant un laser sur la goutte, on ne détecte pas de signal de second harmonique. En revanche, si on applique une différence de potentiels entre la pointe et le substrat, les molécules situées entre les deux électrodes vont s'orienter partiellement dans le sens du champ électrique créé (Figure 2.2). Ainsi sous la pointe le milieu est anisotrope alors que partout ailleurs, la solution reste isotrope. En focalisant un laser sur la goutte, on détecte un signal de GSH, qui provient des molécules orientées dans le volume de taille nanométrique situé sous la pointe.

Ce système constitue un nouveau type de sondes actives basé sur un processus non linéaire, et qui ne nécessite pas l'accrochage d'une particule à l'extrémité de la pointe. La suite de ce chapitre sera axée sur la validation expérimentale de cette expérience, intitulée nano-EFISHG.

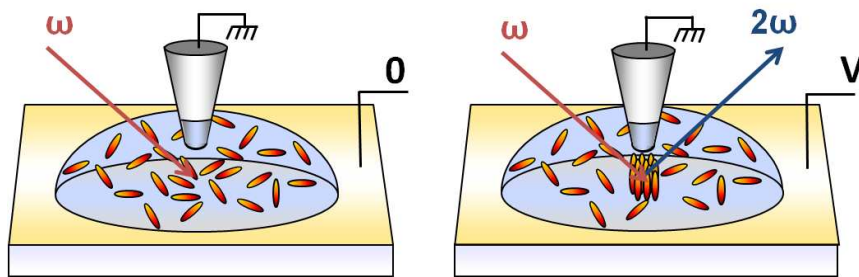


FIGURE 2.2 – *Illustration du processus d'orientation localisée sous une pointe métallique : sans champ appliqué le milieu est isotrope (à gauche) ; en présence d'un champ électrique (différence de potentiel V entre la pointe et l'échantillon), les molécules s'orientent et le milieu devient localement non-centrosymétrique (à droite).*

2.2 Nano-EFISHG : mise en œuvre

2.2.1 Conception de l'expérience

Utilisation du STM

Le laboratoire possédant un grand savoir-faire en STM, la première mise en œuvre expérimentale du schéma de principe présenté ci-dessus a consisté à coupler une excitation laser sur un microscope STM à l'interface liquide-solide.

Ce type de montage assure un montage mécaniquement stable. Il comporte un support trait-point-plan sur lequel vient se positionner une «tête» STM, composée d'un tube piézoélectrique au bout duquel est fixée une pointe métallique très fine. Le fonctionnement du microscope à effet tunnel ne sera pas détaillé, car dans le travail présenté ici, son utilisation se fait de manière atypique.

Habituellement, le microscope à effet tunnel est basé sur la mesure du courant tunnel qui s'établit lorsque les orbitales électroniques de la pointe et du substrat se superposent. Le courant tunnel n'est détectable que pour des distances pointe-substrat de l'ordre de quelques angströms. Cependant, des expériences menées au laboratoire (thèse de Karen Perronet [6]), ont montré qu'il y avait en moyenne de l'ordre de 0,01 molécules dans la zone de passage du courant tunnel (pour une concentration assez typique de 0,02 molécules/nm³ de solution, soit environ $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L).

Dans notre expérience, il est nécessaire qu'un nombre suffisant de molécules soient orientées sous la pointe pour que le signal de GSH soit suffisamment fort pour être mesuré. En reprenant les estimations faites précédemment (une unique molécule émet 0,05 photons/s dans des conditions "classiques", voir paragraphe 2.1.1, page 45), un volume contenant au minimum 45 molécules est nécessaire pour mesurer un signal de 100 coups/s, considéré comme le plus petit signal mesurable. Avec une concentration de 0,02 molécules/nm³, le volume minimal à sonder est d'environ (13 nm)³. En première approximation, il faut donc travailler à une distance minimale de l'ordre de 13 nm de la surface, ce qui est bien au dessus de la zone de mesure du courant tunnel (de l'ordre de l'angström). Il n'est donc pas possible de travailler dans les conditions de contact tunnel et par conséquent la position verticale de la pointe n'est pas régulée.

L'utilisation du STM se justifie uniquement pour tout ce qui concerne le contrôle et le positionnement de la pointe. Le STM permet notamment de repérer facilement la position verticale de la pointe par rapport au substrat en l'approchant jusqu'à détection du courant tunnel. On peut ensuite contrôler la distance pointe-échantillon grâce à la céramique piézoélectrique sur laquelle la pointe est fixée.

Couplage du STM avec le laser - Excitation

Plusieurs configurations ont été envisagées pour le couplage de l'excitation laser dans le STM : par le côté, par le dessous à une incidence de 45° ou par le dessous à incidence normale (Figure 2.3).

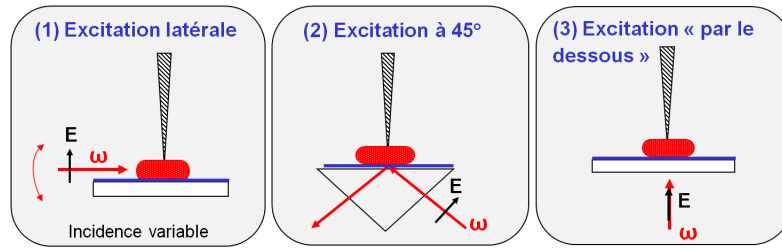


FIGURE 2.3 – Schéma des trois modes d'excitation laser envisagés : par le côté, par le dessous à une incidence de 45°, par le dessous à incidence normale

L'étude de l'expression du $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ associé à la méthode d'EFISHG (équation 2.13) montre que la polarisation non linéaire induite à 2ω est 3 fois plus importante lorsque le champ incident est polarisé selon l'axe d'orientation des molécules. Donc, il est possible de gagner presque un ordre de grandeur ($3^2 = 9$) sur le signal généré à 2ω en utilisant une composante de polarisation parallèle à l'axe d'orientation des molécules.

Dès lors, la méthode la plus simple pour exciter la jonction pointe-substrat consiste à utiliser un faisceau laser arrivant par le côté, en incidence quasi-rasante. Cependant cette configuration pose une difficulté pratique : comment contrôler la focalisation du laser exactement sous la pointe à travers une goutte de solution ?

Si le réglage du laser sous la pointe est fait “à sec”, on perd le réglage lorsque l’on ajoute la goutte à cause des effets prismatiques. Il est très difficile de faire le réglage du laser après avoir déposé la goutte car celle-ci est opaque et empêche d’observer la pointe à travers la goutte. De plus la forme de la goutte est susceptible de varier au cours du temps (à cause de l’évaporation du solvant) ce qui dérègle également la position du laser. Il est donc quasiment impossible d’avoir une bonne focalisation du laser exactement sous la pointe, à travers la goutte. Une solution envisageable serait néanmoins de travailler dans une cuve fermée de géométrie contrôlée, remplie avec la solution de molécules non linéaires. Cependant cette solution n’était pas compatible, pour des raisons d’encombrement et d’accessibilité optique, avec les supports des STM utilisés au laboratoire.

Pour s’affranchir des problèmes liés à la traversée de la goutte, le laser peut être amené par le dessous de l’échantillon. Dans ce cas, l’interface est plane et la position du spot laser n’est pas modifié par la présence de la goutte. Il est donc possible de réaliser le réglage sans goutte, puis de déposer la goutte sur la jonction, sans modifier le réglage précédent. Dans cette configuration, deux solutions sont envisageables : travailler en incidence normale ou en incidence oblique.

On a écarté pour le moment la solution “à incidence normale” car elle nécessite, pour pouvoir bénéficier du terme $\chi_{ZZZ}^{(2)}$, de travailler avec une polarisation dans le sens de propagation du laser, ce qui n’est possible que dans des conditions très particulières, délicates à mettre en place expérimentalement (voir détails dans le chapitre 4). Cette solution ne semblait pas très adaptée à une expérience visant à établir la preuve de principe de l’utilisation de l’EFISHG pour réaliser une source nanométrique.

La configuration qui a été retenue pour cette expérience, consiste à amener le faisceau laser par le dessous à une incidence de 45° . Cette configuration permet d’avoir facilement une composante de polarisation du laser selon l’axe de la pointe (axe vertical). De plus, le laser ne traverse qu’une faible épaisseur de solution (correspondant à la distance pointe-échantillon) ce qui évite une forte absorption du faisceau laser dans la solution. Enfin, cette méthode est facilement adaptable sur les STM du laboratoire, en remplaçant le porte-échantillon par un prisme droit en quartz. C’est dans cette configuration qu’ont été réalisées toutes les expériences présentées dans ce chapitre.

Couplage du STM avec le laser - Collection

Une fois le mode d'excitation connu, il a fallu définir de la même façon le mode de collection du signal. La collection du signal est un élément très important du système, surtout parce que l'on souhaite détecter des signaux faibles, provenant de quelques dizaines à quelques centaines de molécules.

Pour savoir quelle est la meilleure manière de détecter le signal de GSH, il faut s'intéresser à la façon dont la source crée rayonne ce signal. En effet le signal de second harmonique n'est pas émis de manière isotrope et la direction dans laquelle l'intensité émise est maximale va dépendre de la taille de la source considérée. On peut estimer très approximativement que :

- Si le volume contenant les molécules orientées est plus petit que la longueur d'onde, alors on peut considérer la source comme quasi ponctuelle. Le diagramme de rayonnement de la source est alors proche de celui du dipôle et l'émission lumineuse se fait essentiellement dans le plan de l'échantillon (figure 2.4(a)),
- Si le volume sondé est plus étendu, l'émission de second harmonique se fait principalement dans la direction d'accord de phase ($k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \vec{0}$), c'est-à-dire dans la direction de propagation du laser (en supposant $\Delta n \ll 1$) (figure 2.4(b)).

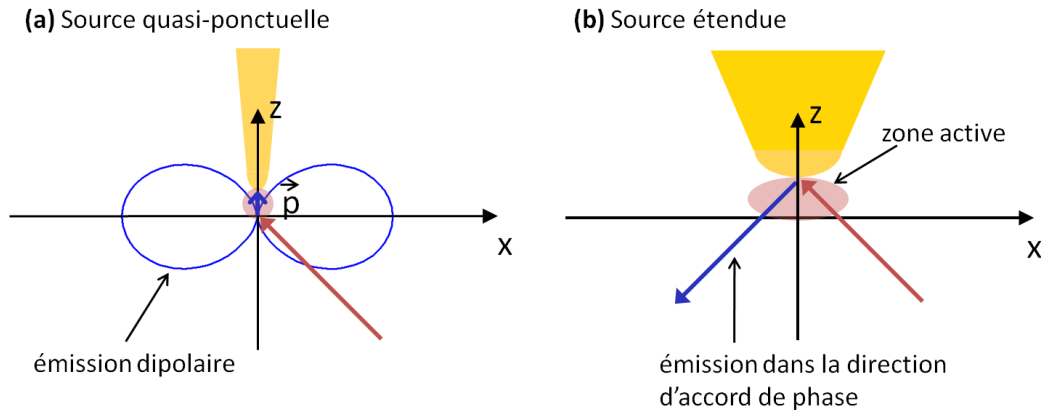


FIGURE 2.4 – (a) Cas d'une source quasi ponctuelle, le diagramme d'émission est celui du dipôle (l'interface n'est pas prise en compte); (b) Cas d'une source étendue : l'émission se fait dans la direction d'accord de phase.

Pour venir collecter les photons émis dans une direction proche de celle du plan de l'échantillon, deux modes de collection sont envisagés (illustrés sur la figure 2.5 : soit latéralement à travers la goutte, soit par le dessous.

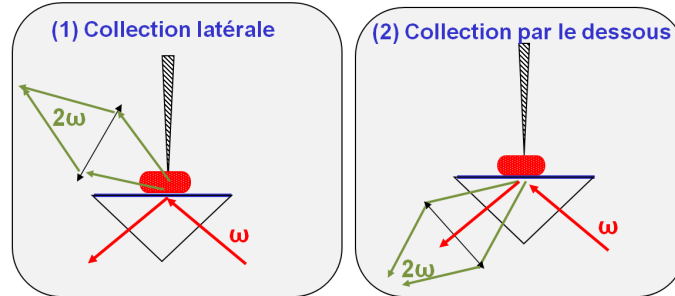


FIGURE 2.5 – Schéma des deux modes envisagés pour la collection du signal : latéralement à travers la goutte, ou par le dessous dans la direction de propagation du laser.

En pratique la collection latérale du signal se fait à travers la goutte, elle n'est donc possible que si le signal à 2ω n'est pas entièrement réabsorbé par les molécules de la solution. Pour cela il faut que le second harmonique soit éloigné spectralement du maximum d'absorption de la molécule. On dit alors que la GSH est non résonante.

Mais il faut tenir compte du fait que plus la GSH est résonante et meilleures sont les propriétés non linéaires de la molécule. En d'autres termes, plus l'énergie de 2 photons incidents est proche de l'énergie de transition de la molécule vers son état excité, plus la valeur de β est grande. Il faut donc trouver un compromis entre les propriétés non linéaires de la molécule et la réabsorption du signal par les molécules environnantes.

Compte tenu de la taille caractéristique de la goutte (1 mm), même si le signal à 2ω est situé à un minimum d'absorption de la molécule, l'atténuation du second harmonique dans la goutte reste très importante. Il n'est donc pas envisageable de détecter le signal de GSH à travers la goutte.

La deuxième solution possible est de détecter le signal par le dessous en se servant du prisme utilisé pour l'excitation. Pour espérer détecter le signal aussi bien dans le cas d'une source nanométrique que dans le cas d'une source étendue, on se place de l'autre côté du prisme, c'est-à-dire dans la direction de propagation du laser (en utilisant la réflexion du laser sur le prisme), et

on collecte le signal avec une lentille de grand diamètre (grande ouverture numérique) pour être sensible à une émission de type dipolaire, maximale proche du plan de l'échantillon.

Le choix de l'échantillon

L'utilisation d'un prisme droit sous l'échantillon semble être un bon compromis pour coupler le laser avec le microscope à effet tunnel. Ce système permet de conserver la stabilité mécanique du montage STM, tout en permettant de régler correctement le laser sous la pointe et de détecter le signal dans des directions proches du maximum d'émission.

Notons ici que, l'excitation et la détection du signal par le dessous de l'échantillon imposent que le substrat soit transparent aux longueurs d'onde du laser et du second harmonique. Il doit également être conducteur pour permettre l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et le substrat.

Le choix des molécules

Les molécules utilisées doivent posséder toutes les propriétés nécessaires pour utiliser la méthode d'EFISHG, à savoir de bonnes caractéristiques non linéaires (β grand) et un fort moment dipolaire permanent (μ_0 grand).

Les propriétés non linéaires des molécules sont liées aux propriétés électroniques de la molécule. Les molécules présentant un fort transfert de charge sont généralement de bonnes candidates pour être utilisées en optique non linéaire. C'est le cas des molécules dites "push-pull", comportant deux parties électriquement conjuguées, l'une donneuse d'électrons, l'autre attractrice d'électrons (Figure 2.6). Les molécules push-pull uniaxiales (ou bipolaires) présentent en général une délocalisation de la charge sur toute la molécule donc un transfert de charge efficace.

Les molécules doivent avoir un fort moment dipolaire permanent pour que le taux d'orientation dans le champ électrique soit le plus grand possible (le taux d'orientation est proportionnel à $\frac{\mu_0 E_0}{kT}$). Là encore les molécules push-pull semblent être un bon choix, puisque l'asymétrie entre les groupements donneur et accepteur assure ce fort moment dipolaire.

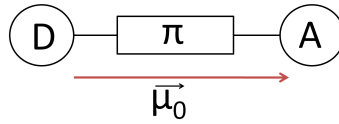


FIGURE 2.6 – Schéma simplifié d’une molécule push-pull uniaxe avec un groupe donneur (*D*), et un groupement accepteur (*A*) liés par une structure conjuguée π (permettant la délocalisation de la charge), qui confère à la molécule un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_0$.

Pour avoir un signal fort dans un volume le plus réduit possible, il est nécessaire d’avoir le maximum d’émetteurs dans un volume donné. La solubilité de la molécule est donc également un paramètre très important.

Le choix du solvant est assez limité puisque celui-ci ne doit pas être conducteur (pour que l’on puisse appliquer une différence de potentiels entre la pointe et l’échantillon), ne doit pas être volatil et doit être le plus transparent possible à la longueur d’onde du signal de GSH.

Enfin pour limiter les signaux parasites, il est préférable que la molécule ne soit pas fluorescente.

Le choix du type de pointes

Le dernier point concerne le choix du type de pointes utilisées. La pointe est un élément primordial dans l’expérience puisque c’est elle qui fixe la résolution, en définissant la taille du volume dans lequel les molécules vont s’aligner.

Dans les expériences de microscopie à effet tunnel, la forme et la reproductibilité des pointes ne sont pas des facteurs décisifs car étant donné la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance, seul l’apex de la pointe joue un rôle. Les pointes peuvent simplement être coupées mécaniquement à l’aide d’une pince, laissant (avec une bonne probabilité) à l’extrémité de la pointe quelques atomes qui assureront le passage du courant tunnel et donc la résolution atomique du microscope.

Au contraire, dans notre expérience visant à établir la preuve que l’on peut détecter un signal de second harmonique provenant de l’orientation des molécules sous la pointe, il est important que les pointes utilisées soient repro-

ductibles et de formes contrôlées. Et contrairement au STM, il nous faut des pointes dont la forme est contrôlée à l'échelle microscopique ou nanométrique, afin qu'il y ait suffisamment de molécules sous la pointe pour obtenir un signal mesurable. On préférera donc pour cette expérience de validation, des pointes "optiques" de taille microscopique afin d'optimiser le signal de GSH.

2.2.2 Dispositif expérimental

On va maintenant détailler les aspects techniques du montage expérimental qui a été développé au cours de cette thèse pour valider le principe de l'émission localisée de second harmonique induite par un champ électrique. Comme précédemment discuté, on détaillera successivement les 3 grandes parties constituant le banc expérimental réalisé (comme illustré figure 2.7).

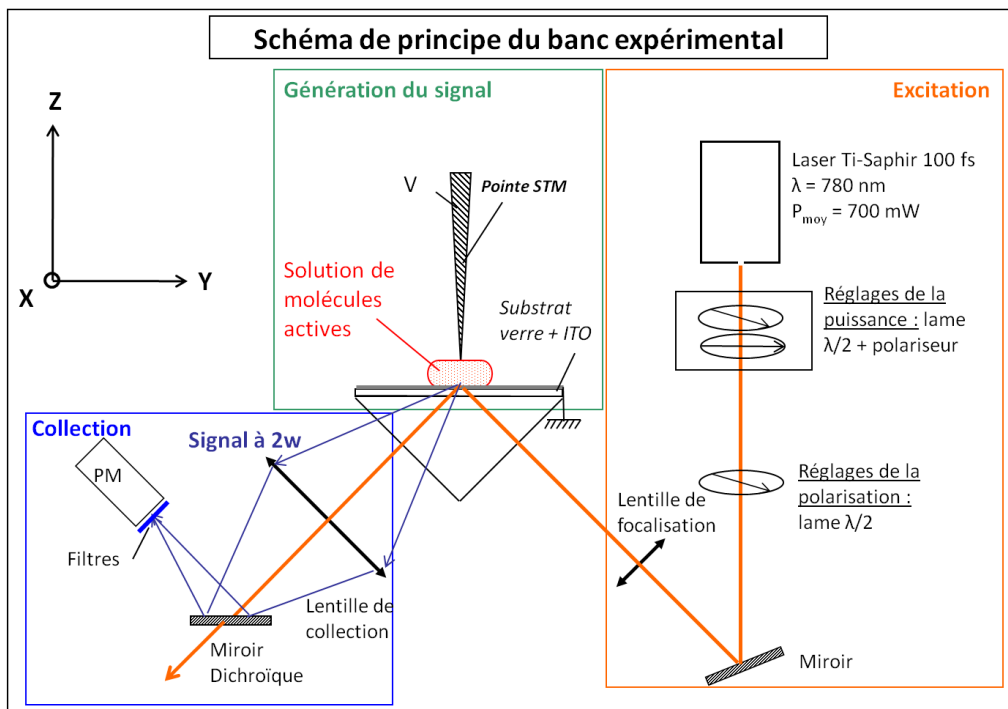


FIGURE 2.7 – Représentation schématique du banc expérimental de validation de la technique d'EFISHG localisée sous pointe métallique, avec les 3 grandes parties : excitation, génération et collection du signal.

L'excitation laser

Pour atteindre les intensités nécessaires à la génération de second harmonique l'excitation laser est réalisée par une chaîne laser femtoseconde.

La chaîne laser est constituée d'un laser Nd^{3+} -YVO₄, pompé par diode et doublé en fréquence dans un cristal de KDP (integrated 5W Millennia pump laser[®], Spectra Physics). Ce laser a une puissance de sortie de 5W à 532 nm. Il sert de pompe à une cavité Ti-Saphir femtoseconde (Tsunami[®] Mode-Locked Ti-Sapphire Laser, Spectra Physics). En sortie de la cavité laser, le faisceau est composé d'impulsions d'une durée de 100 fs à un taux de répétition de 80 Mhz. La longueur d'onde d'émission est accordable de 740 nm à 820 nm.

Dans les expériences présentées dans cette thèse, le laser est utilisé à la longueur d'onde de 780 nm. La puissance moyenne en sortie du laser est alors comprise entre 600 mW et 650 mW.

Le laser est ensuite focalisé au niveau de la jonction pointe métallique - échantillon, située sur le prisme. Les dimensions de la lentille de focalisation ont été contraintes par des questions d'encombrement. En effet, à cause de la taille du prisme, la lentille de focalisation ne peut pas être approchée à moins de 10 mm de la pointe. On a donc utilisé une lentille de diamètre 7 mm et de focale 12 mm. Au niveau de l'échantillon, le spot laser a un diamètre 5 μ m.

Du fait de la focalisation du faisceau, les densités de puissance sur l'échantillon sont très importantes (jusqu'à 400 GW/cm²), bien supérieure au seuil de dégradation de la plupart des molécules organiques. Pour éviter de dégrader nos molécules, les densités de puissance sur l'échantillon sont limitées à 10 GW/cm², ce qui correspond à des puissances moyennes du faisceau laser de l'ordre de 50 mW.

Le réglage de la puissance incidente se fait en sortie de la cavité laser par un ensemble composé d'une lame demi-onde et d'un polariseur. Une seconde lame demi-onde permet de contrôler la polarisation du faisceau incident.

Le positionnement du spot laser sous la pointe est l'un des réglages les plus sensibles de l'expérience, du fait de la dépendance quadratique du signal avec l'intensité incidente. Ce réglage se fait en ajustant la position de la lentille de focalisation à l'aide de translations micrométriques sur les directions X, Y et Z ainsi que d'une translation à 45° permettant de régler la distance de focalisation.

Le réglage se fait en deux temps : d'abord en l'absence de molécules, à l'aide d'une caméra montée sur une binoculaire, on visualise le spot laser sous la pointe et l'intensité diffusée par la pointe, ensuite après l'ajout de la goutte et application d'une tension, on optimise le signal détecté en ajustant la position de la lentille.

La collection du signal

La collection du signal se fait par l'autre coté du prisme, autour de la direction d'accord de phase. On utilise une lentille de 6 cm de diamètre et de 50 mm de focale pour collecter le maximum de signal. Le demi-angle de collection du signal est de 37° , correspondant à une ouverture numérique de 0,6. La lentille est positionnée de façon à conjuguer la pointe avec le détecteur.

Le signal collecté doit ensuite être filtré pour supprimer les signaux parasites du faisceau fondamental à 780 nm. Ce filtrage se fait en plusieurs étapes. D'abord le faisceau collecté se réfléchit sur un miroir dichroïque, transparent à 780 nm ($T = 96.2\%$) mais qui réfléchit 99.5% du signal de second harmonique à 390 nm. Les photons résiduels du faisceau fondamental sont ensuite filtrés par un verre coloré bleu (Schott BG40) et par un filtre interférentiel centré autour de 390 nm avec une largeur spectrale de 10 nm, et une transmission au pic de 25% (filtre CVI, F10-390.0-4-25.0M).

Le détecteur utilisé est un photo-multiplicateur (PM) en mode comptage de photons (Hamamatsu, modèle H5620-01). Son efficacité quantique est de $\eta = 0,16$ à 390 nm et il a un bruit d'obscurité de 10 coup/s et une surface sensible de 15 mm de diamètre.

Pour s'assurer de la nature du signal mesuré, on a également mis en place une mesure complémentaire du spectre du signal généré. Pour cela on utilise un spectrophotomètre (Andor, Shamrock 163 Imaging Spectrographs) couplé à une caméra CCD refroidie à -70°C (ANDOR- iDus Spectroscopy CCD 401-BRDD). On collecte la lumière via une fibre optique qui nous permet d'enregistrer le spectre du signal en mode comptage de photons.

La jonction pointe-échantillon

La jonction constitue la partie essentielle de l'expérience, puisque c'est à cet endroit que va être généré le signal de GSH. Cette jonction est composée de deux électrodes conductrices : la pointe métallique d'un côté, et le substrat conducteur de l'autre. Entre les deux, on place une goutte contenant des molécules actives en solution. Le choix de ces 3 éléments (substrat, pointe et molécule) est détaillé ci-dessous.

Le substrat : On a choisi de travailler avec des substrats d'ITO (Indium Tin Oxide), un oxyde d'indium (In_2O_3) et d'étain (SnO_2) utilisé notamment dans les écrans LCD et les cellules photovoltaïques, car il possède la propriété d'être à la fois conducteur et transparent (Figure 2.8).

On a utilisé deux types de substrats : des dépôts minces d'ITO sur des lames de microscope de 1 mm d'épaisseur (Indium-tin oxide coated glass slide, 8-12 $\Omega/\text{carré}$, Aldrich) et sur des lamelles de microscope de 145 μm d'épaisseur (CEC020T, ITO coating, 20 $\Omega/\text{carré}$ coated on borosilicate thin glass substrate, PGO).

Les spectres d'absorption des échantillons ont été réalisés sur un spectrophotomètre UV-Visible. Les substrats d'ITO sur lame de verre ont une trans-

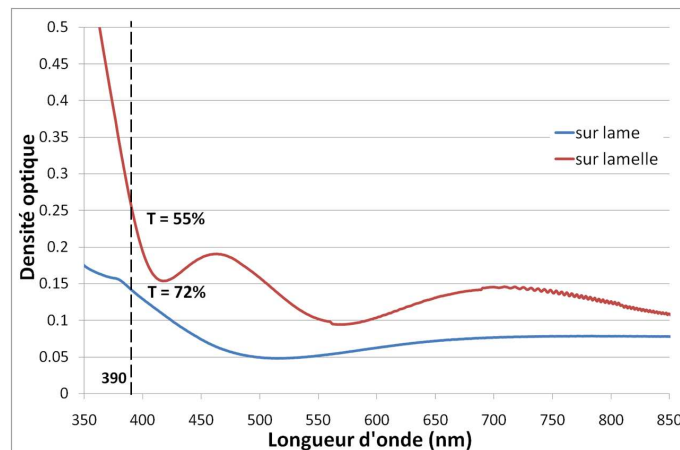


FIGURE 2.8 – Spectres d'absorption (de 350 à 850 nm) des échantillons d'ITO sur lame de microscope (Aldrich) et sur lamelle de verre (PGO).

mission de 84% à 780 nm et de 72% à 390 nm, ceux sur lamelle de verre ont une transmission de 74% à 780 nm et de 55% à 390 nm.

Le substrat est déposé sur le prisme en verre. Une goutte de squalane d'indice optique $n = 1,4$ est déposée entre le prisme et le substrat afin d'assurer la continuité d'indice et éviter les réflexions parasites du laser à l'interface. Comme on le voit sur le schéma 2.9, le substrat est maintenu à l'aide d'un ressort métallique qui permet également d'assurer le contact électrique sur la surface conductrice.

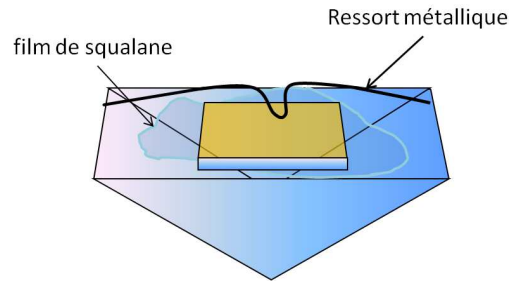


FIGURE 2.9 – *Illustration du maintien de l'échantillon sur le prisme. Un film de squalane est déposé entre l'échantillon et le prisme pour l'adaptation d'indice. L'échantillon est maintenu par un ressort métallique qui est utilisé également pour appliquer la tension*

Les pointes : Au cours de cette thèse, on a travaillé avec des pointes métalliques en or obtenues à partir d'un fil d'or de 250 μm . Plusieurs types de pointes ont été réalisées, des pointes électrochimiques fines et des pointes dites « sphériques » relativement grosses.

Les pointes électrochimiques sont obtenues en attaquant le fil d'or dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthanol, sous une tension constante de quelques volts. Les détails de ce dispositif sont décrits dans l'annexe A. Par cette méthode, on a obtenu des pointes de rayon de courbure compris entre 30 et 200 nm et de forme conique (angle au sommet de l'ordre de 20°) (Figure 2.10(a) et (b)). La difficulté dans la fabrication de ces pointes est le faible taux de reproductibilité. Deux pointes réalisées dans les mêmes conditions peuvent avoir des formes et des rayons de courbure complètement différents.

Un problème est apparu au cours des expériences utilisant ces pointes : un signal de GSH est mesuré même quand aucune tension n'est appliquée. Ce signal est attribué à la génération de second harmonique de la surface de la pointe. En effet la surface de la pointe est une rupture de symétrie du système et par conséquent elle est susceptible de générer un signal de second harmonique lorsqu'elle est éclairée par le faisceau laser focalisé. La rugosité de la surface influe beaucoup sur le niveau signal de GSH de surface. Il a donc fallu prendre en compte la rugosité de la pointe dans le choix de la méthode de fabrication des pointes (notamment le choix de l'électrolyte), afin de limiter au maximum le niveau de bruit.

Parallèlement, on a utilisé d'autres pointes, plus grosses mais très lisses, obtenues en fondant localement au chalumeau des pointes électrochimiques afin de lisser les défauts de la surface. Il se forme à l'extrémité de la pointe, une petite boule sphérique ayant un rayon de courbure de 5 à 500 μm selon le temps pendant lequel on refond la pointe (Figure 2.10(c)). Ces pointes "sphériques", bien que beaucoup plus grosses, sont très lisses et très reproductibles. Ces pointes, parfaitement adaptée à la réalisation d'une expérience de validation, ont été utilisées pour toutes les expériences de ce chapitre.

La pointe utilisée est maintenue dans le porte-pointe de la tête STM, elle-même positionnée au dessus de l'échantillon via un système trait-point-plan permettant une bonne stabilité mécanique à l'ensemble.

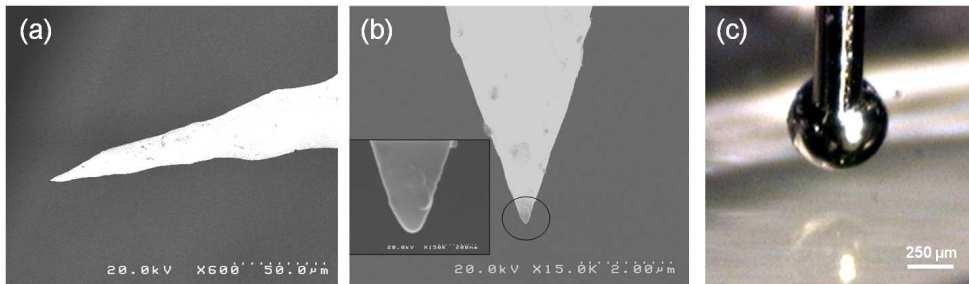


FIGURE 2.10 – (a) et (b) images MEB d'une pointe en or fabriquée par voie électrochimique ($\text{HCl}+\text{EtOH}$, 3,6 V) ; (c) photo d'une pointe sphérique obtenue par chauffage au chalumeau d'une fil d'or de 250 μm de diamètre.

Les molécules La molécule avec laquelle nos expériences ont été réalisées est de type azobenzène, il s'agit du (4-(Di-Butyl-Amino-4'-NitroAzobenzene) appelé DBANA (Figure 2.11). Cette molécule est un dérivé de la molécule commerciale Disperse Red 1 (DR1), dans laquelle les substituants du groupe donneur ($N(Et)(EtOH)$) ont été remplacés par des groupes butyl ($N(Bu_2)$), afin d'augmenter la solubilité de la molécule dans les solvants organiques (synthèse réalisée par Paul Raymond).

La molécule est globalement uniaxiale, la direction de son axe sera notée x. Son moment dipolaire permanent vaut $\mu=8D$ ($1D=3,34.10^{30}$ Cm) et son hyperpolarisabilité vaut $\beta_{iii}=0,43.10^{48}$ Cm³V⁻² à la longueur d'onde d'excitation de 780 nm. Cette valeur a été obtenue par extrapolation des valeurs tabulées à 1,06 μ m sur le DR1 en considérant un système à 2 niveaux.

A saturation, la concentration molaire du DBANA dans le phényloctane (ou octylbenzène) atteint 6.10^{-2} mol/L (soit environ 4.10^{-2} molécules/nm³). Le phényloctane a été choisi car il remplit toutes les conditions énoncées précédemment pour le choix du solvant. Enfin, comme toutes les molécules dérivées d'azobenzène, le DBANA n'est pas fluorescent.

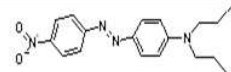
Nom	Formule semi-developpée	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	ϵ (L/mol/cm)	Concentration à saturation (mol/L)	λ_{max}
DRPR		C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354	51092	6.00E-02	474 nm

FIGURE 2.11 – *Récapitulatif des propriétés de la molécule de DBANA*

Sur le spectre d'absorption de la molécule (Figure 2.12), on peut noter tout d'abord que la molécule de DBANA n'absorbe pas le faisceau fondamental à 780 nm (coefficient d'absorption linéique $\alpha=0,007\mu\text{m}^{-1}$).

La longueur d'onde d'excitation de 780 nm a été choisie pour que le second harmonique à 390 nm soit suffisamment éloigné de la résonance. On a vu précédemment qu'en travaillant à résonance le signal est très fortement réabsorbé dans la solution. A travers 1 μ m de solution saturée, près de 50% du signal est réabsorbé si l'on travaille à résonance (470 nm), contre seulement 8% si l'on travaille à 390 nm. En d'autres termes, le coefficient d'absorption linéique est de $0,7\mu\text{m}^{-1}$ à résonance alors qu'il n'est que de $0,09\mu\text{m}^{-1}$ pour le signal de second harmonique. Mais on a voulu que le second harmonique soit quand même dans la bande d'absorption de la molécule pour conserver une valeur de β_{iii}

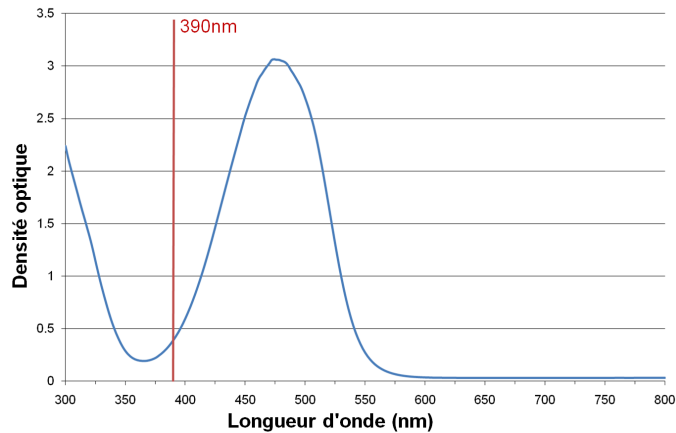


FIGURE 2.12 – *Spectre d'absorption d'une solution de DBANA dans le phényloctane à une concentration $C_0/100$, où C_0 est la concentration à saturation, soit 6.10^{-2} mol/L. La position du second harmonique à 390 nm est indiquée sur le spectre. La GSH n'est pas résonante, elle est située en bas de la bande d'absorption de la molécule.*

suffisamment grande. On a ainsi trouvé un compromis entre bonnes propriétés non linéaires de la molécule et transparence de la solution à la pulsation 2ω .

L'autre intérêt de ne pas travailler à résonance est que l'on évite le peuplement de l'état excité de la molécule par absorption à 2 photons ce qui permet de limiter les problèmes de photodégradation des molécules de DBANA.

2.3 Résultats Expérimentaux

2.3.1 Validation de l'expérience de nano-EFISHG

Mesure d'un signal GSH dû à l'orientation des molécules

La première étape de la validation de l'expérience a été de mesurer un signal de GSH (la figure 2.13 rappelle le banc expérimental utilisé). Ces résultats ont été en partie publiés dans la référence [7].

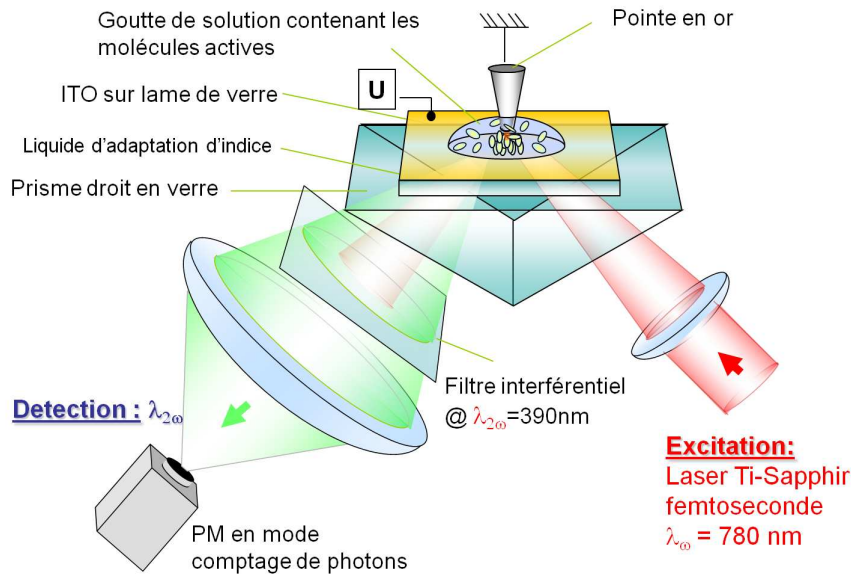


FIGURE 2.13 – Schéma du dispositif expérimental mis en place pour la validation de l'expérience d'EFISHG localisée sous pointe métallique (nano-EFISHG).

Afin de mettre en évidence le signal de second harmonique provenant des molécules orientées, on a comparé le signal mesuré avec et sans champ électrostatique E_0 appliquée à la jonction. Pour cela, après avoir réalisé l'alignement du laser sous la pointe, on immerge la jonction dans une goutte de solution saturée en DBANA. On a utilisé une pointe sphérique de $300 \mu\text{m}$ de diamètre pour faciliter la détection du signal en augmentant la taille de la zone sondée. La pointe est placée à une distance de 350 nm de la surface de l'échantillon. La jonction est éclairée avec une densité de puissance de $2 \text{ GW}/\text{cm}^2$.

On a enregistré le spectre du signal collecté lorsque la tension appliquée dans la jonction est nulle, et lorsqu'elle est de 10 V (correspondant à un champ électrique de l'ordre de 30 V/ μm).

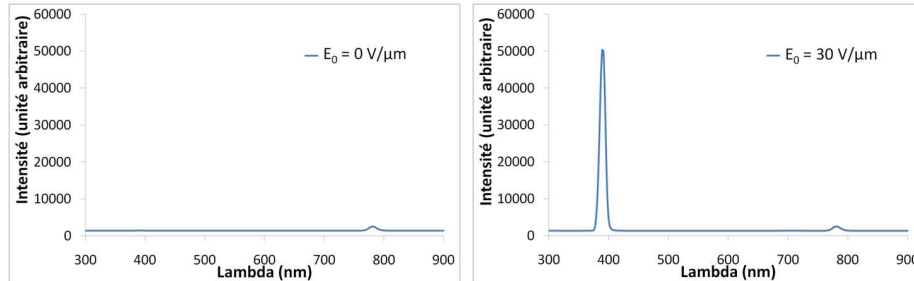


FIGURE 2.14 – Spectre de la lumière collectée pour un champ E_0 nul et pour un champ $E_0 = 30 \text{ V}/\mu\text{m}$. Distance pointe-échantillon : 350 nm ; Densité de puissance incidente : 2 GW/cm^2 .

Comme le montre la figure 2.14, le pic de GSH situé à 390 nm est clairement visible sur le spectre réalisé avec un champ de l'ordre de 30 V/ μm , alors qu'il est absent sur le spectre à champ nul. Sur ces 2 spectres on voit également le pic résiduel du faisceau fondamental à 780 nm, visible car le spectromètre utilisé est très sensible dans la gamme spectrale du proche infrarouge (800 nm). Aucun signal de fluorescence ou de luminescence n'est observé. Cette expérience nous confirme donc qu'un phénomène de génération de second harmonique est induit par l'application d'un champ électrique statique dans la jonction contenant les molécules.

Origine du signal et signal à tension nulle

Afin de s'assurer que le signal mesuré provient bien des molécules orientées dans la jonction, on étudie la dépendance de ce signal avec la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon ainsi qu'avec la concentration en molécules dans la solution. Le signal est mesuré pour des tensions de 0 V et 10 V, à 4 concentrations différentes en DBANA. Les dilutions sont faites in-situ en ajoutant une goutte de solvant à la solution précédente.

En étudiant la relation entre ce signal et le coefficient de dilution (courbe 2.15), on observe une dépendance quadratique du signal avec la concentration, donc avec le nombre de molécules orientées, ce qui est en accord avec l'ex-

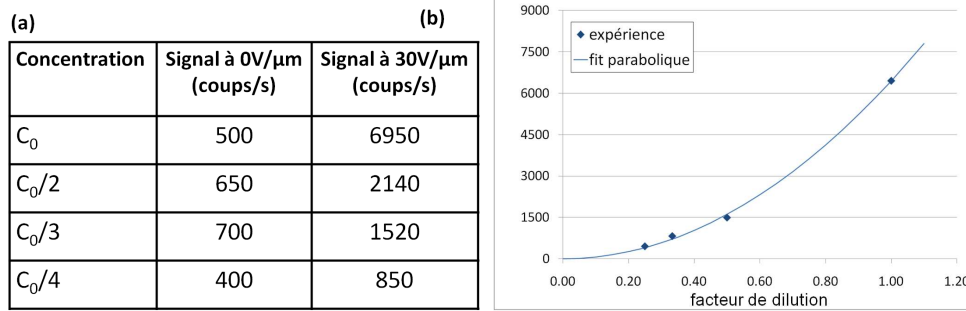


FIGURE 2.15 – (a) Tableau récapitulatif des signaux mesurés pour des champ électriques E_0 de 0 V/ μm et 30 V/ μm pour 4 valeurs de concentration. (b) Variation du signal GSH, corrigé de la valeur à champ nul, en fonction de la concentration en DBANA et ajustement numérique par une fonction parabolique de la forme aC^2

pression 2.14. Le signal de GSH mesuré est donc bien dû aux molécules de la solution.

On remarque sur les valeurs reportées dans le tableau 4.26(a) que le signal sans tension n'est pas nul et qu'il est quasi constant, quelle que soit la concentration en molécules. Ce signal peut être causé par deux effets déjà évoqués précédemment : la GSH de surface et la diffusion Hyper-Rayleigh.

La GSH de surface est uniquement dépendante de l'intensité du laser et de l'état de surface au niveau des interfaces éclairées par le laser. Les deux interfaces pouvant intervenir dans ce signal sont la surface de la pointe et la surface du substrat.

Le signal HRS est également dépendant de l'intensité du laser, mais aussi de la concentration en molécules. La diffusion HRS étant un processus incohérent, la dépendance avec la concentration est linéaire. Le signal mesuré ici à tension nulle étant indépendant de la concentration, on en déduit que le signal HRS est négligeable comparé au signal de GSH de surface.

Malgré le bruit mesuré à tension nulle, le rapport signal sur bruit est bon : il est supérieur à 10 dans le cas d'une solution saturée en DBANA, soumise à un champ de 30 V/ μm .

2.3.2 Dépendance en tension

Afin de confirmer l'origine du signal mesuré, on a étudié de façon systématique la dépendance du signal avec le taux d'orientation des molécules, c'est à dire en fonction de la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon.

Pour cela, on a fait varier la tension entre -15 V et +15 V pour une distance pointe-échantillon de l'ordre de 550 nm. La gamme de champ électrique sondé s'étale donc de -30 V/ μm à +30 V/ μm . A nouveau, pour faciliter la détection du signal, les mesures ont été réalisées avec une pointe sphérique de diamètre 500 μm , mais on a vérifié que les mêmes résultats étaient obtenus avec des pointes plus fines diamètre 1 μm à 10 μm .

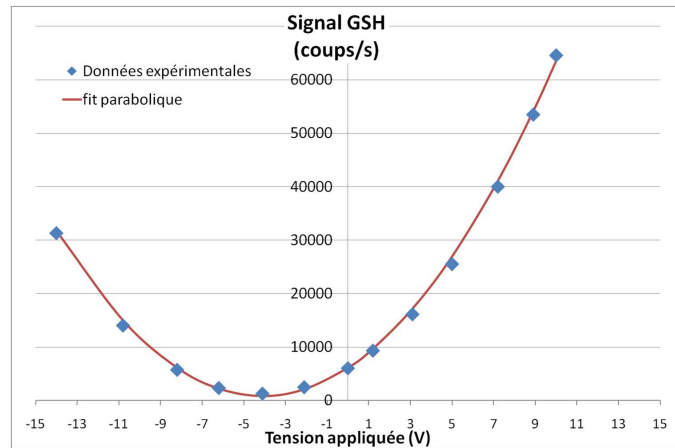


FIGURE 2.16 – Dépendance du signal GSH avec la tension U appliquée à la jonction et ajustement numérique de la courbe obtenue par une fonction de la forme $a + b(U + c)^2$. Distance pointe-échantillon = 550 nm ; Densité de puissance sur l'échantillon = 1,2 GW/cm².

On trouve une dépendance quadratique du signal avec la tension appliquée (Figure 2.16). Cette courbe est obtenue de manière très reproductible, quelle que soit la pointe utilisée. A tension nulle, on retrouve le fait que le signal est non nul. On observe également que le minimum du signal n'est pas obtenu à la tension nulle mais pour une tension $U_0 \neq 0$ ($U_0 = -4,1$ V dans le cas de la courbe 2.16).

Comme discuté précédemment, le signal mesuré à tension nulle provient d'un phénomène de GSH de surface, dû a priori aux interfaces du substrat et de la pointe. On a cherché à mieux comprendre l'influence de ces signaux d'interface sur la dépendance du signal total avec le champ appliqué. On a donc modélisé le système de manière simple, en supposant que le signal de GSH mesuré ne provient que de 3 contributions principales : l'interface substrat/solution (noté S_1), l'interface solution/pointe (noté S_2) et la contribution de volume due à l'orientation des molécules (noté V), comme schématisé sur la figure 2.17.

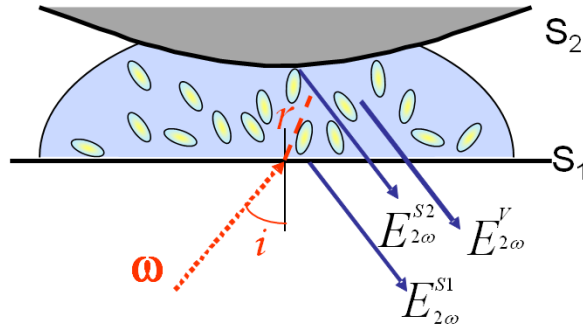


FIGURE 2.17 – Représentation schématique des différentes contributions possibles au signal de GSH : l'interface pointe-solution (S_1), l'interface substrat-solution (S_2) et la contribution provenant du volume de molécules orientées (V).

En sommant le champ à 2ω de ces 3 contributions, l'intensité totale du signal de GSH sur le volume $V=S.z$, (avec S la surface éclairée par le laser et z la distance pointe-échantillon) s'écrit :

$$I_{2\omega} \propto \|\vec{E}_{2\omega}^{S_1} + \vec{E}_{2\omega}^{S_2} + \vec{E}_{2\omega}^V\|^2 \quad (2.15)$$

Si l'on néglige les problèmes d'accord de phase (hypothèse valable car $\Delta n = n_{2\omega} - n_{\omega} \simeq 4.10^{-3} \ll 1$) et d'absorption du second harmonique dans la solution (coefficient d'absorption linéique = $0,09 \mu\text{m}^{-1}$ à 390 nm associé à une distance pointe-échantillon de l'ordre de quelques centaines de nanomètres), on peut développer l'expression 2.15 de la façon suivante :

$$I_{2\omega} \propto \|S\chi_{S_1}^{(2)}(r + 2t^2 e^{i(4\phi_\omega)}) + S\chi_{S_2}^{(2)}t^2 e^{i(4\phi_\omega)} + 2V\chi_V^{(2)}t^2 e^{i(4\phi_\omega)}\|^2 \quad (2.16)$$

$$\propto \|1 + (\gamma + \delta\mu_0\beta NU)e^{i(4\phi_\omega)}\|^2$$

avec :

- $\chi_V^{(2)}$, la susceptibilité d'ordre 2 de l'ensemble des molécules orientées sous la pointe. Pour un champ $E_0 = U/z$ appliqué entre la pointe et l'échantillon, on montre, en tenant compte de 2.10 que :

$$\vec{E}_{2\omega}^V \propto \int_V \chi_V^{(2)} dV \propto V\chi_V^{(2)} \propto SN\beta\mu_0 E_{0z} \propto SN\beta\mu_0 U \quad (2.17)$$

- δ et γ sont les paramètres ajustables liés aux contributions respectives de second harmonique de la pointe et de l'échantillon, r et t sont les coefficients de réflexion et transmission à 2ω pour l'interface S_1 :

$$\gamma = \frac{t^2(2\chi_{S_1}^{(2)} + \chi_{S_2}^{(2)})}{r\chi_{S_1}^{(2)}} \quad (2.18)$$

$$\delta = \frac{t^2}{r\chi_{S_1}^{(2)}} \quad (2.19)$$

- ϕ_ω représente le déphasage du faisceau fondamental dû à la propagation dans la goutte :

$$\phi_\omega = \frac{2\pi}{\lambda} n z \cos \theta_r \quad (2.20)$$

avec θ_r l'angle de réfraction du faisceau dans la solution ($\theta_r \sim 45^\circ$), n l'indice de réfraction de la solution ($n_\omega \simeq n_{2\omega} \simeq 1,4$), λ la longueur d'onde du faisceau fondamental et z la distance pointe-échantillon.

Après développement de l'expression précédente, la variation du signal GSH, pour une différence de potentiel U donnée (à z constant), se simplifie en :

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta I_{GSH} &= I_{GSH}(U) - I_{GSH}(0) \\ &\propto (\delta\mu_0\beta N)^2 U \left(U + 2 \frac{\gamma + \cos 4\phi_\omega}{\delta\mu_0\beta N} \right) \end{aligned}} \quad (2.21)$$

On obtient une expression de la forme $\Delta I = aU(U + b)$

L'expression 2.21 décrit les observations faites sur la courbe 2.16, à savoir une dépendance parabolique avec un décalage du minimum de la courbe qui peut être directement attribuable à un phénomène d'interférences entre la contribution des molécules et les contributions des interfaces.

Validation expérimentale du modèle

Les mêmes courbes de dépendance en tension ont été réalisées pour différentes concentrations en DBANA. Quelle que soit la concentration, on obtient une courbe parabolique, dont le minimum est décalé par rapport à la tension nulle, comme on peut le voir sur les courbes 2.18.

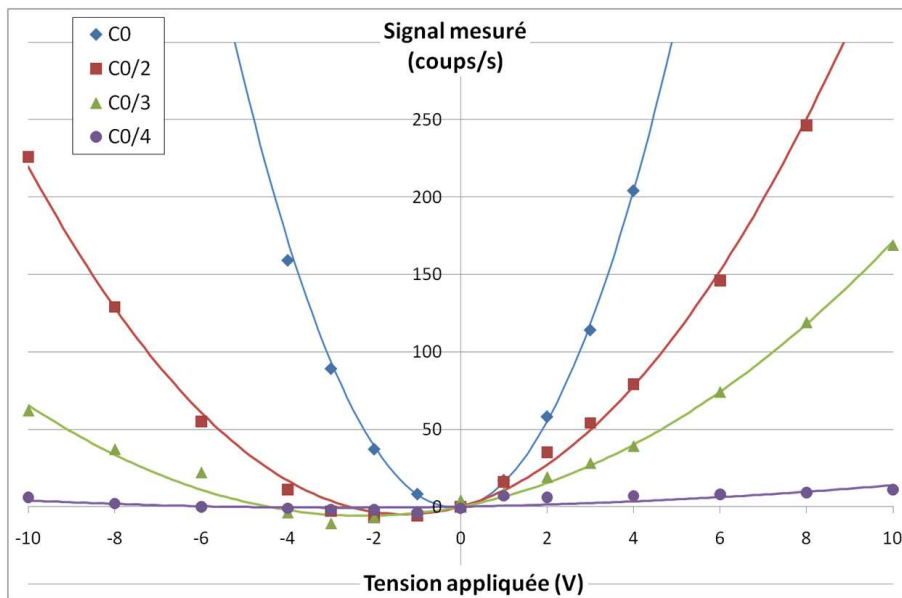


FIGURE 2.18 – Courbe de dépendance en tension du signal de GSH pour 4 concentrations différentes et ajustement numérique des courbes d'après l'expression 2.21

On a réalisé des ajustements numériques sur ces courbes en utilisant l'expression $\Delta I = aU(U+b)$. On a ainsi pu vérifier les dépendances des paramètres ajustables a et b avec la concentration N (Figure 2.19).

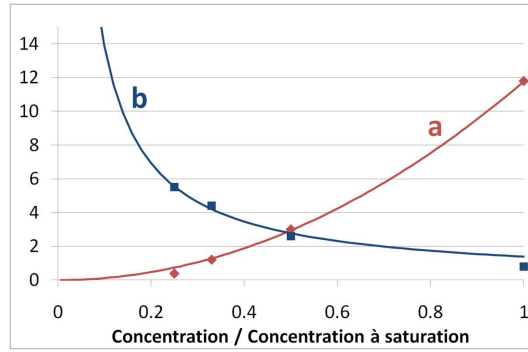


FIGURE 2.19 – Dépendance des paramètres ajustables a et b de l'expression 2.21 avec la concentration en DBANA.

On montre notamment que a a un comportement quadratique et b un comportement hyperbolique avec la concentration N , en accord avec l'équation 2.21 :

$$\begin{cases} a \propto (\delta\mu_0\beta N)^2 \\ b = 2 \frac{\gamma + \cos 4\phi_\omega}{\delta\mu_0\beta N} \end{cases} \quad (2.22)$$

Problème rencontré à haute tension et explications envisagées

On a ensuite voulu tester l'évolution du signal sur une gamme de tensions plus étendue. Des expériences ont été menées à des valeurs de champ électrique plus importantes (supérieures à $30 \text{ V}/\mu\text{m}$), que ce soit en augmentant la tension ou en diminuant la hauteur de la jonction.

On observe sur la figure 2.20 que, lorsque la gamme de champ électrique sondé s'étend au-delà de $40 \text{ V}/\mu\text{m}$, l'expression 2.21 ne permet plus de faire un ajustement numérique satisfaisant des données expérimentales (Figure 2.20). Si l'on réalise un ajustement numérique sur les valeurs à bas champ ($< 30 \text{ V}/\mu\text{m}$), les points correspondants à des valeurs de champ plus élevées ne sont plus prédits par la courbe théorique. De même si l'on réalise cet ajustement sur les points à fort champ, ce sont les points à bas champs qui ne sont plus sur la parabole. Comme le montrent les courbes précédentes, le comportement reste quadratique mais le coefficient d'ajustement quadratique a est différent

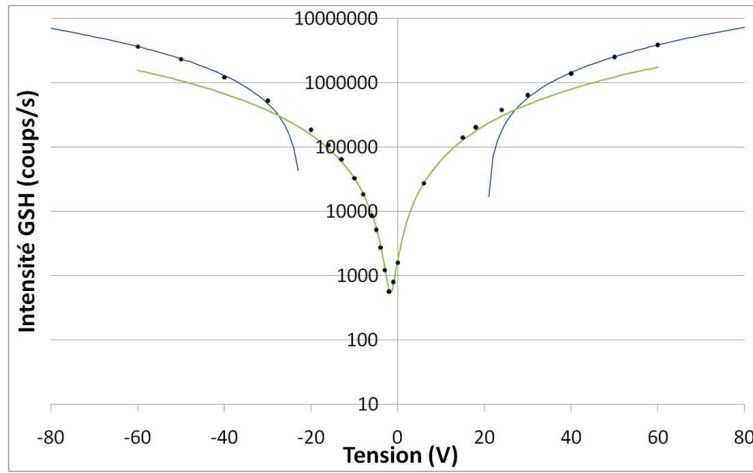


FIGURE 2.20 – Représentation en échelle logarithmique des ajustements numériques paraboliques réalisés sur les points correspondants à des tensions $U < 15$ V et sur les points correspondants à des tensions $U > 20$ V. Les ajustements sont effectués à partir de l’expression 2.21

entre les régimes dits “bas champ” et “fort champ”. Tout se passe comme si la génération de second harmonique devenait plus efficace à fort champ qu’à bas champ.

Ce comportement a été observé sur des molécules autres que le DBANA. Il ne semble donc pas lié à la molécule elle-même.

Pour comprendre pourquoi notre modèle ne prévoit pas ce comportement, reprenons les différentes hypothèses faites précédemment et regardons l’effet des phénomènes négligés.

La première hypothèse testée est la remise en cause de l’approximation effectuée dans le développement limité de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$. On a vu que pour des valeurs de champ faible ($\mu_0 E_0 \ll kT$ donc $E_0 \ll 155$ V/ μm), un développement limité à l’ordre 1 permet d’écrire $\chi^{(2)} \propto \mu_0 E_0 / kT$. Pour des valeurs supérieures du champ, il faut tenir compte des termes suivants dans le développement limité. $\chi^{(2)}$ s’écrit alors : $\chi^{(2)} = \mu_0 E_0 / kT - 1/42(\mu_0 E_0 / kT)^3$. Cette explication n’est pas satisfaisante puisque la GSH devrait alors être moins efficace à fort champ, ce qui est contraire à l’effet observé expérimentalement. De plus la valeur de tension correspondant au changement de régime “bas champ” - “fort champ” est elle-même très inférieure à 155 V/ μm .

La seconde hypothèse considérée pour expliquer cet effet est la prise en compte des effets de champ local, qui ont été jusqu'à présent négligés. Prendre en compte le champ local revient à considérer que localement le champ vu par une molécule est la somme du champ macroscopique \vec{E}_0 auquel s'ajoute le champ créé par l'ensemble des molécules déjà orientées. Ceci peut expliquer l'augmentation de l'efficacité de GSH à fort champ puisqu'alors le champ \vec{E}^{eff} effectif s'écrit $\vec{E}^{\text{eff}} = \vec{E}_0^{\text{appl.}}(1 + f)$ avec f le facteur de champ local. Cet effet devrait être d'autant plus fort que le nombre de molécules alignées est important, donc $f \propto E_0^{\text{appl.}} \cdot N$. On a donc réalisé la même expérience à différentes concentrations en molécules (Figure 2.21). Quelle que soit la concentration, le changement de régime se fait pour la même valeur du champ électrique. Il ne s'agit donc vraisemblablement pas d'un effet de champ local.

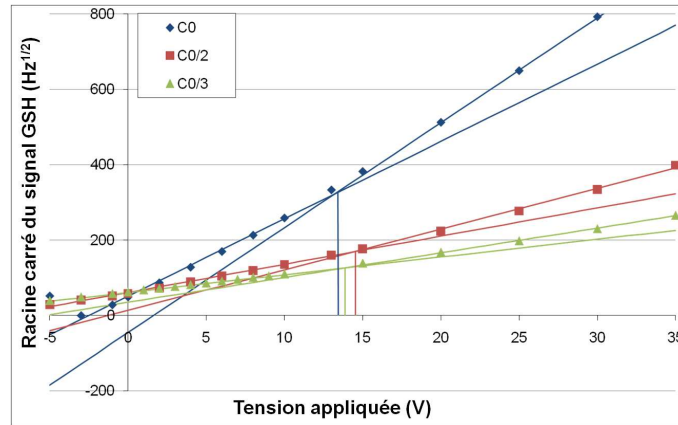


FIGURE 2.21 – Racine carré du signal GSH en fonction de la tension appliquée (pour une distance pointe-échantillon de 700 nm) pour 3 valeurs de concentrations différentes. Des régressions linéaires de chacune des courbes ont été réalisées pour les points à basse tension (0 V à 10 V) et les points à haute tension (20 V à 30 V)

La troisième explication proposée est un effet de reconcentration des molécules sous la pointe, sous l'effet du gradient de champ électrique. En effet un dipôle placé dans un gradient de champ subit une force électrostatique $\vec{F} = (\vec{\mu}_0 \cdot \text{grad}) \vec{E}$ entraînant le dipôle vers les zones de champ intense. Les dipôles devraient alors se concentrer sous la pointe là où le champ est le plus fort.

Pour comprendre l'effet que pourrait avoir un tel phénomène, on peut modéliser le processus en considérant que la concentration en molécules sous la pointe est pondérée par une fonction dépendant du champ électrique, proportionnelle à $\exp(\frac{\mu_0 E_0}{kT})$ (la même fonction précédemment considérée pour l'évaluation de la susceptibilité $\chi^{(2)}$). On obtient alors la valeur de la concentration en fonction du champ E_0 appliqué en moyennant le facteur de pondération sur toutes les orientations possibles des molécules :

$$N = N_0 \iiint_{V_{\text{sondé}}} \exp(\frac{\mu_0 E_0}{kT} \cos \theta) d\Omega \quad (2.23)$$

Après intégration, on obtient une équation de la forme : $N = N_0 (1 + \alpha E_0^2)$, α étant un paramètre dépendant de μ_0 , E_0 , k et T .

On a voulu évaluer ces effets de reconcentration par des mesures complémentaires de fluorescence en présence d'un champ électrique statique. On a utilisé une molécule appelé DBANS qui est l'équivalent stilbène de la molécule de DBANA (Figure 2.22). Cette molécule possède globalement les mêmes caractéristiques physiques que le DBANA, notamment un moment dipolaire équivalent ($\mu_0 \simeq 8 D$) et une hyperpolarisabilité β légèrement plus grande. La principale différence entre ces deux molécules est que le DBANS est une molécule fluorescente. Le spectre du signal mesuré avec une solution saturée en DBANS dans le phényloctane (Figure 2.22), montre bien une émission de fluorescence de la molécule autour de 545 nm. En présence d'une orientation locale des molécules, on observe également un fort signal de GSH (ainsi que le pic résiduel du laser). Le même comportement inexplicable à fort champ est observé avec la molécule de DBANS.

S'il y a effectivement un effet de reconcentration des molécules sous la pointe alors le signal de fluorescence devrait également augmenter au fur à mesure que le champ électrique s'accroît et que les molécules se regroupent sous la pointe.

On a réalisé des expériences de dépendance en tension avec des solutions de différentes concentrations initiales en DBANS. Celles-ci ne montrent aucune variation du signal de fluorescence avec le champ électrique appliqué (dans la gamme sondée de $0 \text{ V}/\mu\text{m} < E_0 < 80 \text{ V}/\mu\text{m}$) (Figure 2.23). On en conclut qu'il n'y a pas de variation significative du nombre de molécules présentes sous la pointe lorsque l'on augmente le champ électrique entre la pointe et le substrat.

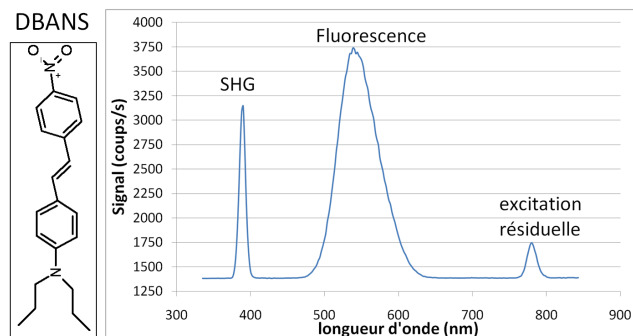


FIGURE 2.22 – Formule semi-développée de la molécule de DBANS, molécule fluorescente possédant des caractéristiques (μ_0, β) proches de celle de la molécule de DBANA. Spectre du signal émis par une solution de DBANS à saturation dans le phényloctane ; $z = 400 \text{ nm}$; $U = 20 \text{ V}$.

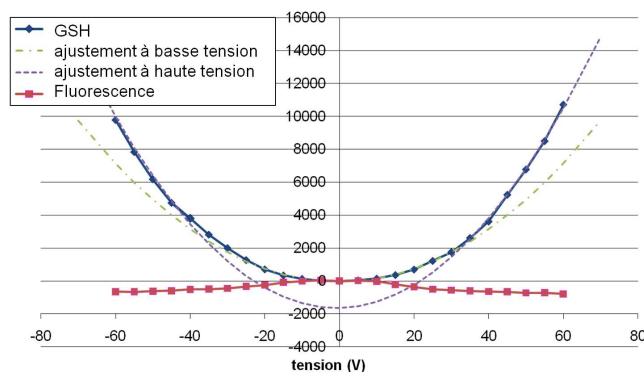


FIGURE 2.23 – Variation des signaux de GSH et de fluorescence du DBANS avec la tension appliquée (distance pointe-échantillon = 700 nm)

On a vu que les différentes approximations faites dans le modèle précédent n'expliquent pas le comportement observé. De même, des effets de volume, telle qu'une reconcentration des molécules, ne semblent pas être responsables de la manière dont évolue le signal à fort champ. On a donc cherché à voir si un effet de surface pouvait expliquer les mesures effectuées. Des images STM ont montré que la molécule de DBANA est susceptible de s'adsorber sur une surface d'or (111) et de s'y auto-organiser (Figure 2.24, extrait de [8]). Dès lors, il est possible qu'une ou plusieurs monocouches de molécules soient adsorbées sur la surface de la pointe, voire même sur le substrat d'ITO.

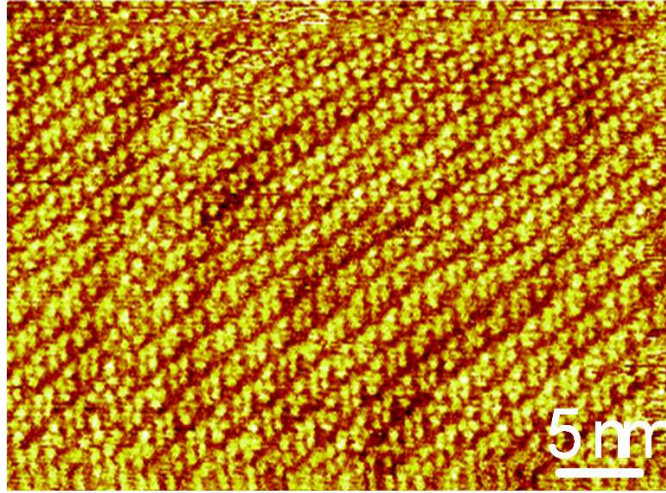


FIGURE 2.24 – Image STM (à l’interface liquide-solide) d’un auto-assemblage de la molécule de DBANA (en solution dans le tétradécane) sur une surface d’or (111). Les molécules sont appariées par deux, tête-bêche. $V_t = 200$ mV; $I_t = 30$ pA, extrait de [8]

On peut supposer que les molécules ancrées sur la surface à bas champ pourraient se désorber à fort champ. En STM, des problèmes de stabilité sont d’ailleurs constatés sur divers assemblages lorsque l’on travaille à fort champ notamment pour observer l’émission de photons des molécules adsorbées. Ces effets d’adsorption-désorption, s’ils existent, peuvent avoir une grande influence sur le signal de GSH car un auto-assemblage de molécules est un système extrêmement dense. Sur l’image réalisée en STM (Figure 2.24), on compte en moyenne 10 molécules sur $2,5$ nm² soit une densité surfacique de $\eta = 4.10^6$ molécules/ μm^2 . La concentration en molécules de la solution saturée est $N_0=2.10^7$ molécules/ μm^3 ($= 5.10^2$ mol/L). Ainsi on peut comparer le nombre de molécules présentes sur une pointe de rayon de courbure 1 μm par rapport au nombre de molécules présentes dans le volume sous la pointe. Pour simplifier les calculs, on assimile la pointe à une demi sphère de rayon $R=1$ μm et le volume sous la pointe à un cylindre de volume $V_{\text{sondé}}=\pi R^2 z$, avec $z = 0,5$ μm . (Figure 2.25).

* Nombre de molécules sur la surface $S : 2\pi R^2 \eta = 2,5.10^7$ molécules.

* Nombre de molécules dans le volume $V_{\text{sondé}} : N_0 \pi R^2 z = 3,2.10^7$ molécules.

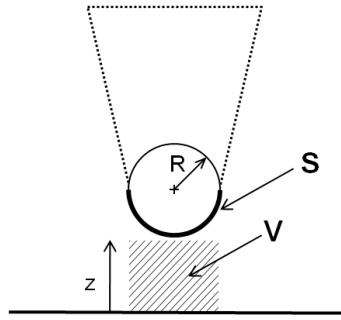


FIGURE 2.25 – Schéma illustrant la modélisation de la surface S de l'apex de la pointe et du volume V de solution participant au signal.

Ce calcul, bien que très approximatif, montre que la surface de la pointe peut accueillir un nombre de molécules équivalent au nombre de molécules présentes sous la pointe et donc la désorption de ces molécules peut donner lieu à des effets importants sur le signal de GSH mesuré.

Cette hypothèse n'a cependant pas pu être véritablement validée expérimentalement. De plus, ce comportement non expliqué à fort champ n'est pas systématiquement observé : dans ces conditions pourtant similaires, des dépendances du signal de GSH parfaitement paraboliques jusqu'à des champs supérieures à $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ ont parfois été observées. Il serait nécessaire de poursuivre plus en détail ces investigations, par exemple en étudiant dans quelle mesure un substrat non plus d'ITO mais d'or amplifierait ces effets.

2.3.3 Influence de la distance pointe - échantillon

Comportement attendu sans/avec modèle

Nous avons également étudié la dépendance du signal avec la hauteur de la jonction. Les variations de hauteur peuvent se faire de différentes façons. On peut utiliser le moteur pas à pas du support STM, qui permet de faire des déplacements par pas de 20 nm, avec une excursion supérieure à $10 \mu\text{m}$. On peut également utiliser le tube piézoélectrique de la tête du STM pour faire des déplacements précis au nanomètre mais avec un débattement limité à $3 \mu\text{m}$.

Modifier la hauteur z de la jonction modifie deux paramètres physiques de l'équation 2.21 : le champ électrique E_0 et le volume sondé V . Le champ électrique dans la jonction s'écrit $E_0=U/z$ où U est la tension appliquée. Donc en diminuant la distance z , on augmente la valeur du champ électrique statique dans la jonction ce qui devrait renforcer le signal. Mais en diminuant cette hauteur, on limite le nombre de molécules sondées ce qui diminue le signal de GSH. Le volume sondé peut être modélisé simplement par la surface éclairée sous la pointe, multipliée par la hauteur z . La surface éclairée sous la pointe est limitée soit par le rayon de courbure de la pointe soit par le waist du laser. On peut donc écrire :

$$V_{\text{sondé}} \propto \min(\omega_0, R)^2 z \quad (2.24)$$

Le signal de GSH s'écrit alors

$$\Delta I_{GSH} \propto V_{\text{sondé}}^2 E_0^2 \propto \min(\omega_0, R)^4 U^2 \quad (2.25)$$

Les dépendances en z s'annulent et le signal GSH devrait être constant lorsque l'on éloigne la pointe de la surface.

Mais si l'on reprend l'équation 2.21 qui prend en compte les interférences entre le signal de GSH des molécules et les signaux d'interface, alors une autre dépendance en z apparaît dans le terme $\cos(4\phi_\omega)$ où ϕ_ω s'écrit $\phi_\omega = \frac{2\pi}{\lambda} n z \cos \theta_r \simeq \frac{2\pi z}{\lambda}$. On s'attend alors à une variation sinusoïdale du signal GSH en fonction de z , avec une période de $\lambda/4$ soit 195 nm.

Le signal de GSH a été enregistré, pour une tension U_0 donnée, en fonction de la distance pointe-échantillon z . Les courbes obtenues représentées sur la figure 2.26) montrent clairement des oscillations de période $\lambda_{\text{exp}} \sim 200$ nm proche de la valeur attendue.

Les résultats obtenus pour des distances pointe-échantillon inférieures à 1 μm , sont tout à fait compatibles avec le modèle proposé. On retrouve un signal quasi-constant modulé avec une période d'oscillations de $\lambda/4$.

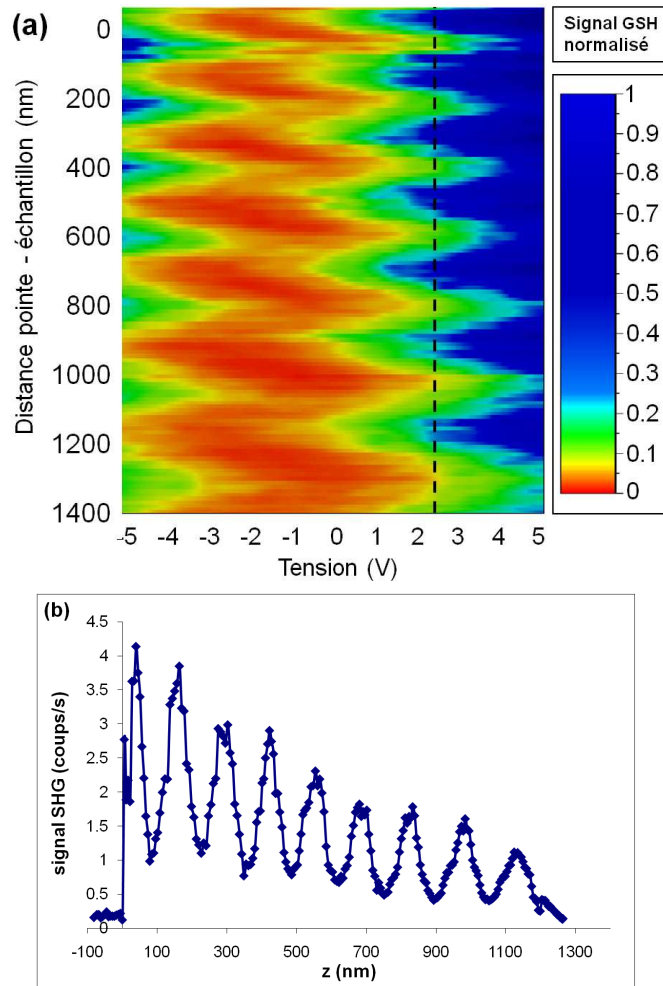


FIGURE 2.26 – Evolution du signal de GSH avec la distance pointe-échantillon : (a) Représentation de l'intensité de GSH (échelle de couleur) en fonction de la distance pointe - échantillon (échelle verticale) et de la tension (échelle horizontale); (b) Coupe verticale de l'image précédente pour une tension de 2,5 V

Comme on le voit sur la figure 2.27, si l'on augmente le champ électrique, le contraste des franges d'interférence observées décroît indiquant ainsi que le signal provenant de l'orientation des molécules devient prépondérant. Dans ce cas le signal de GSH ne dépend quasiment plus de la distance pointe-échantillon. La modulation observée est bien liée aux interférences entre la GSH des molécules orientées et la GSH de surface.

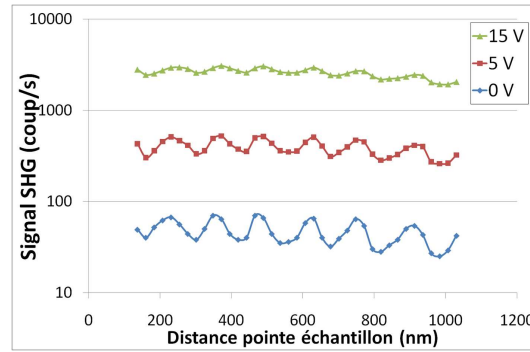


FIGURE 2.27 – Intensité de GSH (échelle logarithmique) en fonction de la distance pointe-échantillon, pour 3 tensions : 0V, 5V et 15V

Rôle de la collection

En revanche, au-delà de $1\mu\text{m}$ et quel que soit le champ appliqué, le signal de GSH chute et l’amplitude des oscillations s’atténue.

Pour comprendre cette décroissance, on a réalisé des expériences complémentaires en s’intéressant à la façon dont évolue le signal parasite à ω en fonction de la hauteur de la jonction. Pour cela, on a placé une lame de verre pour réfléchir une petite partie du faisceau en sortie du prisme (avant le filtrage spectral par le miroir dichroïque, voir schéma). Ce signal est mesuré par une photodiode amplifiée (Photosensor amplifier C2719, Hamamatsu) précédée d’un filtre passe-bas qui coupe les longueurs d’onde inférieures à 550 nm. On peut ainsi suivre simultanément les évolutions du signal laser sur la photodiode et de la GSH sur le photomultiplicateur.

On voit sur la figure 2.28 que le signal à ω n’est que très faiblement modulé, ce qui confirme ainsi que les oscillations sur la GSH ne sont pas induites par des interférences sur l’intensité du faisceau fondamental.

Le signal à ω présente aussi une décroissance pour des hauteurs supérieures à $1\mu\text{m}$. Si l’on regarde l’évolution du rapport $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ (Figure 2.29), on trouve une valeur quasi constante quel que soit z (mis à part les oscillations du signal $I_{2\omega}$). La décroissance observée semble donc provenir d’une perte au niveau de la collection du signal. Cette perte est liée au rôle de réflecteur de la surface de la pointe d’or. Lorsqu’on utilise des pointes en or assez grosses, l’apex de la pointe se comporte comme un miroir plan en or qui réfléchit le signal.

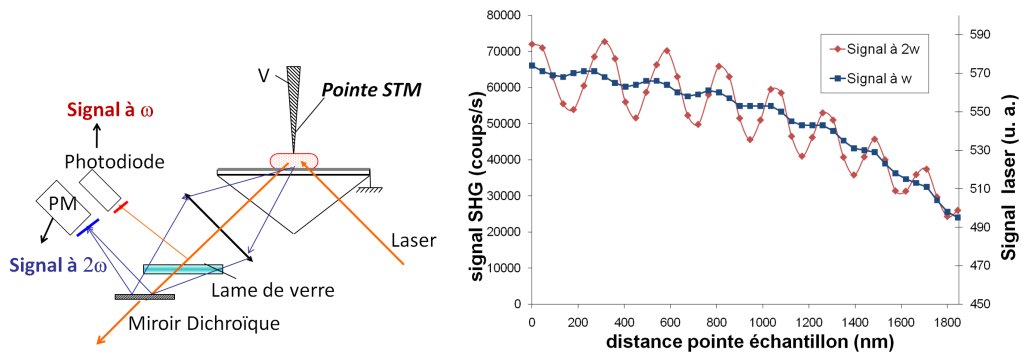


FIGURE 2.28 – Schéma expérimental du montage permettant la mesure simultanée du signal à ω et à 2ω . Évolution des signaux à ω et à 2ω en fonction de la distance pointe-échantillon

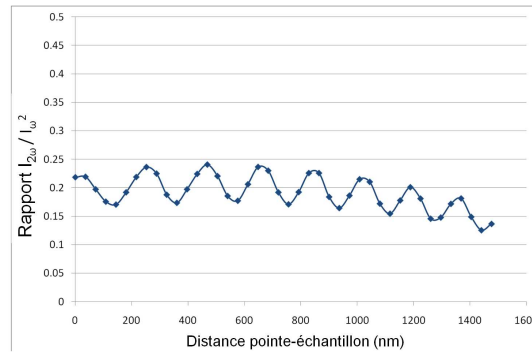


FIGURE 2.29 – Évolution du rapport $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ (d'après les données de la courbe 2.28) en fonction de la distance pointe-échantillon.

2.3.4 Influence des non-linéarités d'ordre supérieur

Un signal de second harmonique induit par le champ électrique peut avoir plusieurs origines [9] :

- soit une non-linéarité quadratique, représentée par une susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, liée à l'orientation des molécules dans le champ électrique. C'est l'effet que l'on souhaite observer.
- soit une non-linéarité d'ordre 3, que l'on peut représenter par un terme $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$ ou $\chi^{(3)}$ est un tenseur d'ordre 4, qui contrairement au terme $\chi^{(2)}$, ne s'annule pas dans un milieu centrosymétrique.

Le signal à 2ω peut donc s'écrire :

$$\vec{P}_{2\omega} \propto \left(\chi^{(2)} + \chi^{(3)} \vec{E}_0 \right) \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \quad \text{avec} \quad \chi^{(2)} \propto \frac{N\beta}{\varepsilon_0} \frac{\mu_0 E_0}{kT} \quad (2.26)$$

Pour évaluer l'influence du terme d'ordre 3, une molécule de «bisDBANA» a été synthétisée. Cette molécule correspond à l'assemblage de 2 molécules de DBANA tête bêche. Cette molécule possède globalement les mêmes propriétés que le DBANA, notamment en terme de solubilité et de propriétés non linéaires, mais son moment dipolaire permanent est nul. Il n'y a donc pas d'orientation de la molécule dans le champ. Le milieu reste isotrope et donc le $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ est nul. Le signal mesuré est uniquement dû au terme $\chi^{(3)}$.

On a réalisé l'expérience de dépendance en tension sur des solutions de DBANA et de bisDBANA dans les mêmes conditions, notamment en termes de nombre de molécules en considérant qu'une molécule de bisDBANA équivaut à 2 molécules de DBANA. (Figure 2.30).

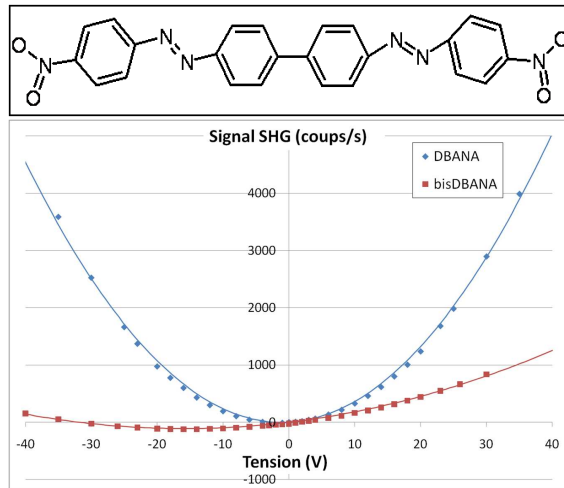


FIGURE 2.30 – Evolution du signal de GSH en fonction de la tension appliquée pour une solution de DBANA et de bisDBANA, pour des concentrations équivalentes en équivalent DBANA (1 molécule de bisDBANA équivaut à 2 molécules de DBANA). En trait plein, ajustement théorique parabolique des données expérimentales.

On voit que le signal du bisDBANA est considérablement plus faible que celui du DBANA. Après avoir fait l'ajustement théorique les courbes selon l'expression $I_{GSH} = aU(U + b)$, il apparaît que le terme quadratique a est 7 fois plus faible sur le bisDBANA que sur le DBANA. La contribution en $\chi^{(3)}E_0$ est donc plus faible que le terme en $\chi^{(2)}$ de presque un ordre de grandeur. On considèrera par conséquent dans la suite de ce travail que le terme $\chi^{(3)}$ peut être négligé dans le reste des expériences.

2.4 Nano-EFISHG : bilan et perspectives

2.4.1 Estimation de la résolution actuelle

Cette expérience préliminaire montre qu'il est possible de créer une source lumineuse à l'échelle micrométrique, via le principe de nano-EFISHG.

On a montré la possibilité de détecter un signal provenant de l'orientation de molécules non-linéaires dans la jonction d'un microscope à effet tunnel. Les premières expériences ont montré la dépendance du signal avec la hauteur de la jonction, avec la valeur du champ électrique statique utilisé pour aligner les molécules ainsi qu'avec la concentration en molécules.

L'étape suivante de ce travail consiste à créer une source lumineuse dont les dimensions sont plus petites possibles. Pour cela il est intéressant d'estimer la résolution théorique de l'expérience, c'est à dire le nombre minimal de molécules nécessaire pour obtenir une source de GSH d'intensité détectable.

Pour estimer la résolution du système, on a calculé le nombre de molécules qui participent au signal de GSH, c'est-à-dire le nombre de molécules orientées dans le champ E_0 et éclairées par le laser. Dans les conditions standards de nos expériences, la pointe sphérique utilisée a un rayon de courbure de $300 \mu\text{m}$, très largement supérieur à la taille du faisceau laser. On considère donc que le volume sondé est limité par la taille du point focal du laser. La distance pointe-échantillon est en général de l'ordre de 500 nm lorsque l'on travaille avec ce type de pointes. Le volume sondé vaut donc $\pi\omega_0^2z$ soit environ $10 \mu\text{m}^3$. La solution utilisée est une solution de DBANA à saturation dans le phényl-octane. La concentration à saturation a été estimée d'après des mesures de transmission optique ($\epsilon=51092 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à 6.10^{-2}mol/L

(Figure 2.11) soit $2,4 \cdot 10^7$ molécules/ μm^3 . Le volume sondé contient donc en moyenne $2,4 \cdot 10^8$ molécules.

Pour une tension de 15 V appliquée sur 500 nm, correspondant à un champ de $30 \text{ V}/\mu\text{m}$, et une puissance incidente de $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$, le signal moyen que l'on mesure est de l'ordre de 10^5 Hz .

2.4.2 Limite de résolution du système

On peut extrapoler ces valeurs pour estimer le nombre minimal de molécules que l'on peut détecter afin de conserver un rapport signal sur bruit supérieur à 10 (en négligeant le bruit de GSH de surface et en considérant uniquement le bruit d'obscurité du système qui est de l'ordre de 10 Hz). Le signal minimum détectable est donc de 100 Hz. D'après l'expression 2.14 , 3 paramètres expérimentaux peuvent être optimisés pour augmenter l'intensité émise par la source : le champ électrique E_0 , l'intensité d'excitation I_ω et la concentration en molécules C

– La concentration ne peut pas être augmentée puisque l'on travaille déjà à saturation. Il serait éventuellement possible de changer de solvant ou de molécule. Cependant le DBANA est déjà une molécule optimisée pour être très soluble dans le phényloctane.

– La puissance du laser ne peut pas être augmentée davantage sous peine d'endommager les molécules. Des mesures du signal de GSH en fonction de la puissance incidente montrent que pour des densités de puissance dans la jonction supérieures à quelques GW/cm^2 , le signal augmente moins vite que la variation quadratique prévue, signe de la dégradation des molécules. Le signal ne diminue pas rapidement car la goutte de solution joue un rôle de réservoir quasi infini de molécules, les molécules dégradées pouvant être remplacée rapidement par d'autres molécules.

– Par contre, il est possible d'optimiser la valeur du champ électrique statique E_0 appliqué dans la jonction. Ce qui limite la gamme de champ électrique que l'on peut sonder ce sont des problèmes de stabilité électrostatique dans la jonction. Dès lors que le champ devient supérieur à environ $90 \text{ V}/\mu\text{m}$, des claquages électriques sont observés. Lors de ces claquages, la décharge créée expulse des morceaux d'or de la pointe sur l'échantillon, abîmant fortement la pointe et l'échantillon. Le seuil à partir duquel ces claquages apparaissent est

très dépendant de la pointe mais également de la distance pointe-échantillon (à champ E_0 constant).

En extrapolant les valeurs précédentes pour détecter un signal de 100 Hz avec un champ appliqué de $90 \text{ V}/\mu\text{m}$, le nombre minimal de molécules qui est nécessaire de sonder est de 10^6 , ce qui correspond à un volume de l'ordre de $(400 \text{ nm})^3$. Dans ces conditions et dans cette configuration d'expérience, la meilleure résolution que l'on peut espérer est de quelques centaines de nanomètres, quelle que soit la taille de la pointe.

2.4.3 Vers la microscopie à sonde active

L'étape suivante de ce travail consiste à construire une véritable dispositif de microscopie optique à sonde locale, et de valider l'intérêt de l'expérience pour la réalisation de sondes actives en testant la limite de résolution de l'expérience. Pour cela, deux points principaux sont à améliorer : le déplacement de l'échantillon et la sensibilité au signal GSH.

Pour réaliser une image en second harmonique avec notre sonde il est nécessaire de pouvoir déplacer la sonde par rapport à l'échantillon, sans modifier le niveau de signal. Dans l'expérience qui a été décrite, la pointe est la seule partie mobile, l'échantillon ne disposant d'aucun déplacement. On est alors confronté à un problème car le signal de GSH est fortement dépendant de l'alignement du laser sous la pointe. En déplaçant la pointe, on l'a désaligne par rapport au laser et le signal est modifié, ce qui n'est pas compatible avec une expérience de microscopie. Il faut donc ajouter un dispositif de positionnement de l'échantillon à notre système.

De plus, on a vu que la sensibilité du dispositif ne permet pas de détecter le signal émis par un nombre inférieur à 10^6 soit un volume inférieur à $1 \mu\text{m}^3$. Pour obtenir des résolutions sub-microniques, il faut donc optimiser le dispositif expérimental pour obtenir une plus grande sensibilité au signal de GSH. On se trouve alors face à un nouveau problème : le banc expérimental du STM utilisé ne permet pas d'améliorer les accès optiques sans perdre la stabilité mécanique du dispositif. La stabilité mécanique étant un élément clé d'une expérience de microscopie à sonde locale, il a décidé de concevoir un nouveau dispositif entièrement dédié à l'imagerie par GSH sous pointe.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a détaillé le principe de la technique de nano-EFISHG qui consiste à briser localement la symétrie d'une solution de molécules non-linéaires en les orientant dans le champ électrique statique d'une jonction pointe métallique-substrat conducteur.

La démonstration de principe de la technique a été faite en couplant un microscope à effet tunnel avec une excitation laser. On a ainsi pu mesurer un signal de GSH et vérifier qu'il provenait bien de l'orientation des molécules dans le champ électrique statique de la jonction. La dépendance de ce signal avec différents paramètres expérimentaux, tels que la concentration, la tension appliquée à la jonction et la hauteur de la jonction a été caractérisée.

A partir de ces mesures expérimentales, on a pu estimer la sensibilité du dispositif à environ 10^7 molécules, soit une taille minimale de sonde de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$. Pour obtenir des volumes sondés plus petits, un nouveau développement expérimental est nécessaire afin d'augmenter la sensibilité de l'expérience.

Bibliographie

- [1] OUDAR J. L. *et* CHEMLA D. S. *Hyperpolarizabilities of Nitroanilines and Their Relations to Excited-State Dipole-Moment*. Journal of Chemical Physics **66**, 2664–2668 (1977).
- [2] CLAYS K. *et* PERSOONS A. *Hyper-Rayleigh Scattering in Solution*. Physical Review Letters **66**, 2980–2983 (1991).
- [3] DALTON L. R. *et al.* *Synthesis and Processing of Improved Organic 2nd-Order Nonlinear-Optical Materials for Applications in Photonics*. Chemistry of Materials **7**, 1060–1081 (1995). Rd649 Times Cited :319 Cited References Count :379.
- [4] BROSSHARD S. *et al.* *Organic Nonlinear Optical Materials in Advances in Non-linear Optics* (Gordon and Breach, 1995).
- [5] SINGER K. D., KUZYK M. G. *et* SOHN J. E. *2nd-Order Nonlinear-Optical Processes in Orientationally Ordered Materials - Relationship between Molecular and Macroscopic Properties*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics **4**, 968–976 (1987).
- [6] PERRONET K. *Single-photon detection study of the electronic processes in a tunnel junction in a molecular environment*. Annales De Physique **30** (2005).
- [7] BERLINE I., FIORINI-DEBUISSCHERT C., ROYAL C., DOUILLARD L. *et* CHARRA F. *Molecular second harmonic generation induced at a metallic tip*. Journal of Applied Physics **104**, 103113 (2008).
- [8] PERRONET K., SCHULL G., RAIMOND P. *et* CHARRA F. *Single-molecule fluctuations in a tunnel junction : A study by scanning-tunnelling-microscopy-induced luminescence*. Europhysics Letters **74**, 313–319 (2006).
- [9] ANDREWS D. L. *et* SHERBORNE B. S. *Orientational Effects in Electric-Field-Induced Spectra*. Chemical Physics **108**, 357–363 (1986).
- [10] ANDERSON N., BOUHELIER A. *et* NOVOTNY L. *Near-field photonics : tip-enhanced microscopy and spectroscopy on the nanoscale*. Journal of Optics a-Pure and Applied Optics **8**, S227–S233 (2006).

- [11] DE ANGELIS F. *et al.* *A hybrid plasmonic-photonic nanodevice for label-free detection of a few molecules.* Nano Letters **8**, 2321–2327 (2008).
- [12] HARTSCHUH A. *Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy.* Angewandte Chemie-International Edition **47**, 8178–8191 (2008).

Chapitre 3

Microscopie GSH sous pointe :

Sommaire

3.1	Cahier des charges du nouveau banc expérimental	95
3.1.1	Optimiser le rapport signal sur bruit	95
3.1.2	Améliorer la précision des réglages	97
3.1.3	Permettre un balayage de l'échantillon	99
3.1.4	Automatiser l'expérience	99
3.2	Description du nouveau banc expérimental	101
3.2.1	Optimisation du rapport signal sur bruit	101
3.2.2	Microscope et Contrôles optiques	102
3.2.3	Amélioration des réglages	106
3.2.4	Balayage de l'échantillon	108
3.3	Mode Opérateur	110
3.3.1	Réglages des optiques en amont du microscope	110
3.3.2	Réglages manuels du laser et de la pointe	111
3.3.3	Optimisation des réglages manuels	113
3.3.4	Imagerie	114
3.4	Test du dispositif	115
3.5	Optimisation de la "tête STM"	117
3.6	Premières images de microscopie GSH sous pointe	121

Ce chapitre est consacré au développement de la nouvelle expérience permettant la réalisation d'images de second harmonique par la méthode de nano-EFISHG. La première section de ce chapitre permettra de définir dans un cahier des charges les différentes caractéristiques nécessaires à l'expérience. Puis on détaillera le nouveau dispositif expérimental mis en place et le mode opératoire qui a été défini pour permettre un réglage correct des différents éléments de l'expérience (le laser, la pointe et l'échantillon). Une section de ce chapitre sera dédiée à la réalisation d'une tête de STM moins sensible aux perturbations mécaniques et mieux adaptée à la nouvelle expérience. Enfin, on présentera les premières images de GSH sous pointe STM obtenues sur un échantillon de structures microniques lithographiées sur un substrat d'ITO.

3.1 Cahier des charges du nouveau banc expérimental

3.1.1 Optimiser le rapport signal sur bruit

Pour augmenter la résolution effective de l'expérience, il faut être capable de détecter le signal de GSH d'un nombre restreint de molécules orientées. Afin de rendre le dispositif plus sensible, il apparaît nécessaire d'optimiser le rapport signal sur bruit, ce qui peut se faire en diminuant l'intensité des signaux parasites et en augmentant l'efficacité de collection du signal de GSH.

- Dans notre expérience de validation, on a vu que le bruit vient essentiellement de la GSH de surface, générée par toutes les interfaces éclairées par le laser. Pour limiter ce bruit, il faut réduire au minimum la surface éclairée. Dans l'idéal cette surface doit être limitée à la surface "active", c'est-à-dire celle située sous la pointe, là où le champ électrique qui oriente les molécules est le plus intense. En effet, si la surface éclairée est plus grande que la surface "active", alors une partie de la surface éclairée génère du bruit (GSH de surface) sans contribuer au signal de GSH des molécules (Figure 3.1).

Concernant le signal de GSH de surface généré sur la pointe, elle-même, on verra dans l'annexe A, qu'il est possible de limiter ce signal parasite en jouant sur les paramètres de fabrication des pointes et notamment sur le choix de l'électrolyte.

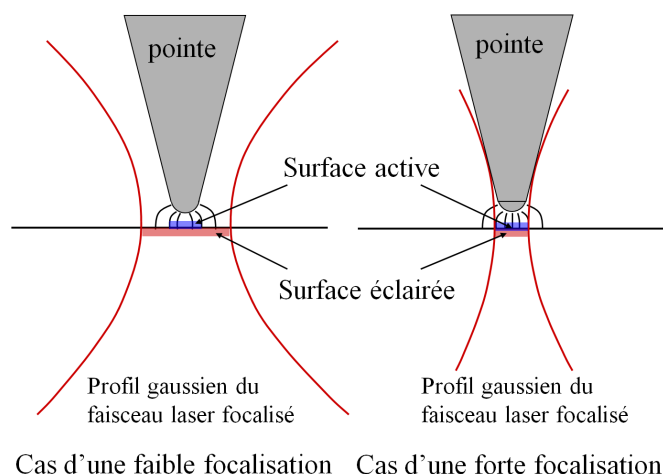


FIGURE 3.1 – *Comparaison entre la surface éclairée par le laser et celle au dessus de laquelle les molécules sont “bien” orientées, dans le cas d'une faible et d'une forte focalisation du laser.*

- La deuxième voie d'optimisation du rapport signal sur bruit est d'augmenter le niveau de signal mesuré en améliorant l'efficacité de collection. On a vu que, il est théoriquement possible de détecter le signal provenant de 45 molécules orientées sous la pointe. Dans ce cas, ou plus généralement dans le cas où le volume de molécules orientées est de dimension très petite devant la longueur d'onde, le rayonnement de ces molécules peut être assimilé au rayonnement d'un simple dipôle dans le vide orienté selon l'axe vertical (en négligeant l'influence du substrat). L'étude de ce diagramme de rayonnement (Figure 3.2(a)), montre que pour avoir la plus grande sensibilité au signal de GSH émis, il est nécessaire de collecter ce signal avec un angle d'ouverture le plus grand possible. Les angles de collection les plus grands sont obtenus avec des objectifs de microscope à immersion très ouverts. La figure 3.2(b) montre l'évolution du taux de collection de l'émission dipolaire en fonction de l'ouverture numérique de la lentille utilisée. On voit que l'utilisation d'une lentille de forte ouverture permet un gain important sur la collection du signal GSH. Pour comparaison, dans le cas d'une émission dipolaire, le taux de collection de l'ancienne expérience n'était que de 7,8%, malgré l'utilisation d'une lentille d'ouverture 0,6.

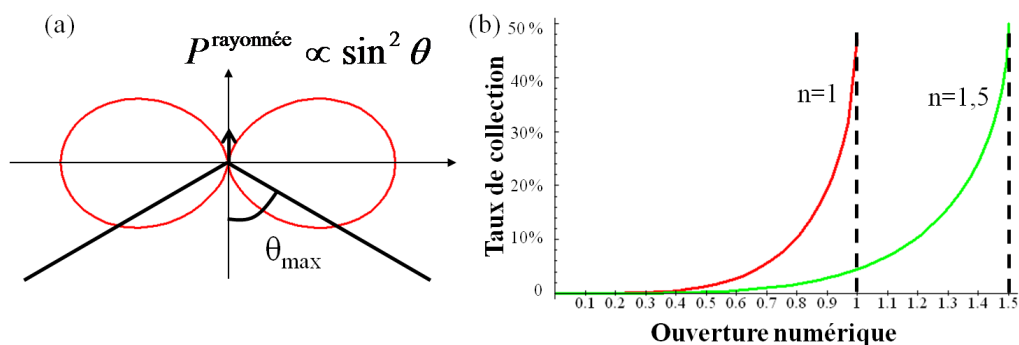


FIGURE 3.2 – (a) Diagramme de rayonnement d'un dipôle dans le vide orienté perpendiculairement au plan et collection de ce rayonnement par une lentille de demi-angle d'ouverture θ_{max} ; (b) Taux de collection du signal dans le cas d'un rayonnement dipolaire en fonction de l'ouverture numérique de la lentille utilisée dans l'air ($n=1$) et dans l'huile d'immersion ($n=1,5$).

En résumé, pour améliorer le rapport signal sur bruit de l'expérience, il faut focaliser le plus possible le laser pour limiter la surface éclairée et utiliser un dispositif de collection ayant la plus grande ouverture possible.

3.1.2 Améliorer la précision des réglages

On a déjà évoqué précédemment que le signal de GSH est très sensible à l'alignement de la pointe au dessus du spot laser. Ce réglage est d'autant plus délicat que l'on focalise fortement le laser et que la tâche de diffraction ne s'étend plus que sur 400 nm.

Afin d'illustrer ce problème, on a estimé la perte de signal dans le cas d'un défaut de réglage de 150 nm, en considérant une pointe très fine ($R \ll \omega_0$), et un faisceau laser gaussien faiblement ou fortement focalisé (Figure 3.3). Dans le cas d'une faible focalisation ($\omega_0 = 1 \mu\text{m}$), la diminution de l'intensité du laser sous la pointe entraîne une perte de signal de 8%, alors que dans le cas d'une forte focalisation ($\omega_0 = 0,5 \mu\text{m}$), la perte de signal est de 30%. Lorsque le laser est fortement focalisé, le signal devient donc extrêmement sensible à l'alignement pointe-laser.

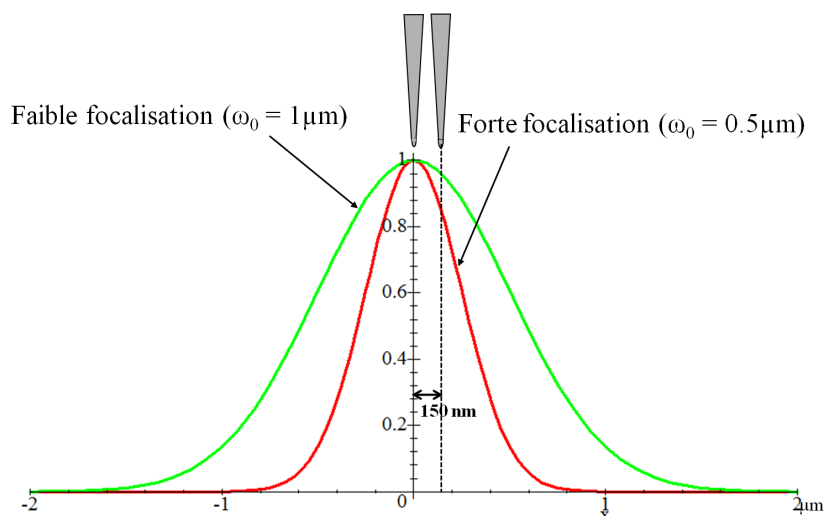


FIGURE 3.3 – *Effet d'un défaut d'alignement de 150 nm entre le laser et une pointe très fine ($R \ll \omega_0$) dans le cas d'une faible focalisation ($\omega_0 = 1 \mu\text{m}$) et d'une forte focalisation ($\omega_0 = 0,5 \mu\text{m}$) du laser*

Dans la première version de l'expérience (détaillée dans le chapitre précédent), cet alignement se faisait en excentrant manuellement la lentille de focalisation du laser jusqu'à ce que le laser soit exactement sous la pointe. Mais ce réglage modifie la taille, la forme et l'angle d'incidence du faisceau laser. Les caractéristiques d'excitation du nano-volume de molécules orientées ne sont donc pas parfaitement contrôlées, et elles sont notamment différentes d'une expérience à l'autre. Pour assurer la maîtrise à la fois des caractéristiques du spot laser et de l'alignement du laser sous la pointe, il semble préférable de garder le laser fixe et de déplacer la pointe pour faire cet alignement.

Dans ce but, il est nécessaire de disposer pour le support de la pointe, de déplacements précis ayant une excursion de plusieurs millimètres pour compenser les défauts de positionnement de la pointe dans le porte-pointe. Pour assurer un alignement correct, la précision latérale des réglages doit être bien meilleure que les dimensions du spot laser (supposé de profil gaussien), caractérisées dans le plan par son waist ω_0 et longitudinalement par la distance de Rayleigh ($Z_r = \pi\omega_0^2/\lambda \simeq \lambda$). Ces deux dimensions étant sub-micrométriques, il est nécessaire de disposer de réglages nanométriques pour positionner correctement la pointe.

3.1.3 Permettre un balayage de l'échantillon

Le troisième point important, pour réaliser une véritable expérience de microscopie à sonde locale, est de mettre en place un dispositif de balayage de l'échantillon.

Dans l'expérience précédemment mise en œuvre (chapitre 2), seule la pointe pouvait être déplacée au dessus de l'échantillon, ce qui entraînait un dérèglement de l'alignement de la pointe avec le laser. Or comme on vient de le voir, le signal de GSH est très sensible à cet alignement. Un balayage par la pointe va donc induire une modification de l'intensité du signal, aboutissant à un contraste sur la GSH qui n'est pas dû aux propriétés de l'échantillon. Afin de pouvoir conserver l'alignement de la pointe et du laser tout au long de l'enregistrement de l'image, il est nécessaire de mettre en place un balayage de l'échantillon lui-même.

En plus d'un dispositif de déplacement de l'échantillon, il serait utile de disposer d'une voie d'imagerie classique qui permette un pré-positionnement précis de l'échantillon afin de pouvoir étudier une zone particulière sur cet échantillon.

3.1.4 Automatiser l'expérience

Le quatrième axe de modification de l'expérience qui nous semble important est l'automatisation des différents réglages. Pour tester les limites de résolution de l'expérience, il est nécessaire de pouvoir travailler à des distances pointe-échantillon très faibles, typiquement inférieures à 100 nm. Pour que cela soit faisable, il est primordial de limiter au maximum les perturbations mécaniques.

Le montage expérimental étant déjà sur une table anti-vibrations, les perturbations sont essentiellement dues aux interventions manuelles lors des réglages. Pour s'affranchir de ce problème, il est utile d'automatiser les réglages. Idéalement, lorsque la pointe est proche de la surface, l'ajustement de chacun des paramètres devrait pouvoir se faire depuis un ordinateur de commande, sans intervenir physiquement autour de la table d'expérience. L'annexe B sera consacrée aux détails de cette automatisation et à l'interface logicielle qui a été développée pour l'expérience.

En résumé, les principales voies d'optimisation en vue d'un futur développement expérimental sont :

- focaliser plus fortement le laser et augmenter l'angle de collection du signal.
- mettre en place des réglages de précision nanométrique au niveau de la pointe et de l'échantillon.
- placer l'échantillon sur une platine de déplacement adaptée à une expérience de microscopie à balayage.
- automatiser les réglages pour limiter les perturbations mécaniques.

Compte tenu de ce cahier des charges, la décision a été prise de construire le nouveau banc expérimental en couplant un microscope optique inversé possédant un objectif à forte ouverture, avec une tête de microscope à effet tunnel (le schéma de principe, tenant compte des différents points listés ci-dessus est représenté Figure 3.4). Les détails expérimentaux de ce nouveau dispositif sont décrits dans la section suivante.

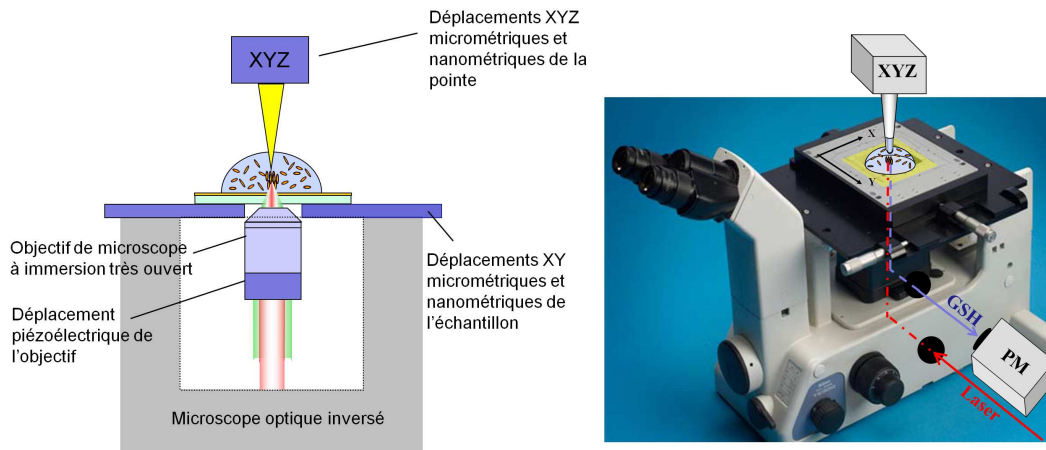


FIGURE 3.4 – *Schéma de principe du couplage entre un microscope optique inversé et une tête de mesure de microscope à effet tunnel*

3.2 Description du nouveau banc expérimental

3.2.1 Optimisation du rapport signal sur bruit

Une des voies envisagées pour améliorer le rapport signal sur bruit est la diminution du bruit par la diminution de la surface éclairée. Pour cela, intéressons nous aux dimensions du spot laser focalisé. Soit R le rayon de la tâche focale d'un laser de longueur d'onde λ et de diamètre D , focalisé par une lentille de focale f et de diamètre ϕ dans un milieu d'indice n . R est donné par la formule :

$$R = 1,22 \frac{\lambda f}{n \min(D, \phi)} \quad (3.1)$$

Le spot le plus petit pouvant être obtenu avec cette lentille correspond au cas où l'on est en limite de diffraction, c'est à dire que l'extension latérale du laser est limitée par la lentille ($\phi \leq D$). Dans ce cas, la formule précédente s'écrit :

$$R = 1,22 \frac{\lambda f}{n\phi} = 0,61 \frac{\lambda}{ON} \quad (3.2)$$

où ON est l'ouverture numérique de la lentille ($ON = n \sin(\alpha)$, α le demi-angle d'ouverture de la lentille)

Pour que R soit le plus petit possible, il faut donc travailler avec une lentille dont l'ouverture numérique est la plus grande possible. Les plus grandes ouvertures sont obtenues avec des objectifs de microscopes à immersion, qui peuvent avoir des ouvertures numériques jusqu'à 1,5.

On a choisi de travailler avec deux objectifs de microscope :

- Le premier est un objectif de grossissement 40 et d'ouverture numérique 0,6. Le rayon du spot laser en limite de diffraction est alors de 800 nm ce qui permet de réduire la surface éclairée d'un facteur 40 et donc de réduire d'autant la contribution parasite de GSH de surface (par rapport à l'expérience de démonstration). Cet objectif fonctionne dans l'air, avec une distance de travail de 2 mm, ce qui permet de focaliser le laser à travers des substrats épais tels que des lames de microscopes. En contrepartie, l'angle maximal de collection n'est que de 37° , ce qui ne permet pas un gain important de collection du signal. Cet objectif sera nommé dans la suite : $\times 40$.

- Le second objectif utilisé est un objectif de grossissement 100 et d'ouverture numérique 1,3. En limite de diffraction, le spot laser a un rayon théorique de 360 nm, soit une diminution d'un facteur 190 sur la surface éclairée et donc de la contribution de GSH de surface (par rapport à l'expérience de démonstration). Cet objectif est conçu pour fonctionner dans de l'huile d'immersion (d'indice 1.5) et il a une distance de travail réduite, de l'ordre de 170 μm , ce qui impose d'utiliser avec des échantillons très fins, comme par exemple des lamelles de microscopes. Le demi-angle maximal de collection du signal est de 60° , ce qui assure, dans le cas d'une émission dipolaire, un taux de collection du signal de GSH de 15.6% soit le gain d'un facteur 2 par rapport à l'expérience précédente. Cet objectif sera nommé dans la suite : $\times 100$.

3.2.2 Microscope et Contrôles optiques

L'utilisation d'un objectif de microscope a amené à développer la nouvelle expérience autour d'un statif de microscope optique inversé. En plus de disposer des éléments mécaniques nécessaires à un positionnement correct de l'objectif, le microscope optique assure de nombreux accès optiques tout en conservant une bonne stabilité mécanique.

L'appareil choisi est un microscope optique inversé IX71 (Olympus) offrant des accès optique sur deux niveaux séparés, comme représenté sur la figure 3.5.

Le laser entre par le côté du microscope au premier niveau (l'étage 0 sur la figure 3.5). Il se réfléchit alors sur un miroir diélectrique à 45° (BrightLine® Multiphoton Fluorescence Filters FF670-Di01, Semrock) qui réfléchit les longueurs d'onde supérieures à 735 nm mais qui transmet dans tout le visible pour permettre de réaliser l'imagerie en lumière blanche au niveau -1. Le faisceau monte alors verticalement jusqu'à l'étage +1 où il traverse un miroir dichroïque à 45° (BrightLine® Multiphoton Fluorescence Filters FF735-SDi01, Semrock) qui est transparent à la longueur d'onde du laser (780 nm). Le faisceau laser atteint alors l'objectif de microscope (étage +2) qui le focalise à incidence normale sur l'échantillon. Les spectres de transmission des miroirs FF670 et FF735 sont reportés sur la figure 3.9.

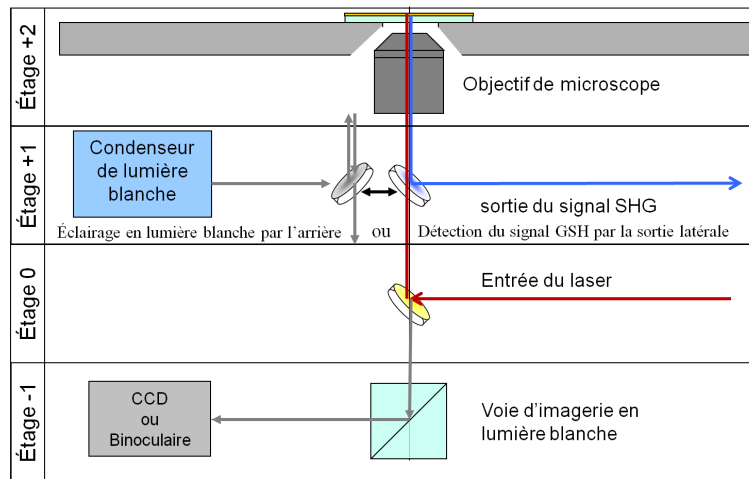


FIGURE 3.5 – Représentation schématique de l'intérieur du microscope optique avec les différents étages permettant l'entrée du laser, la sortie du signal de GSH et les voies d'imagerie.

L'utilisation du microscope a imposé quelques modifications dans la partie optique située en amont du microscope. En effet, pour que l'objectif de microscope focalise le laser sur le plus petit spot possible, il faut travailler en limite de diffraction, et pour cela la taille du faisceau doit être limitée par la taille de l'objectif. En sortie de la cavité, le faisceau laser a un diamètre de 2 mm alors que la pupille d'entrée de l'objectif $\times 100$ est de 4,8 mm (4,4 mm pour le $\times 40$). On a donc élargi le faisceau laser pour remplir totalement la pupille d'entrée de l'objectif grâce à un système afocal (Figure 3.6) composé de deux lentilles : la première de courte focale (10 mm) et la seconde de longue focale (25 mm) permettant un élargissement d'un facteur 2,5. En sortie du système afocal, le faisceau mesure donc 5 mm de diamètre ce qui nous place dans les conditions de limite de diffraction pour les deux objectifs utilisés.

En focalisant fortement le laser, la densité de puissance au niveau de l'échantillon augmente également fortement. Pour conserver une densité de puissance constante de l'ordre de quelques GW/cm^2 , il est nécessaire de diminuer l'intensité entrant dans le microscope. Pour cela, un deuxième ensemble lame demi-onde-polariseur a dû être mis en place pour assurer un contrôle suffisamment précis de l'intensité. On a également placé une photodiode amplifiée (C-1916), qui récolte une petite partie du faisceau et que l'on a calibrée pour fournir une mesure de l'intensité du laser entrant dans le microscope.

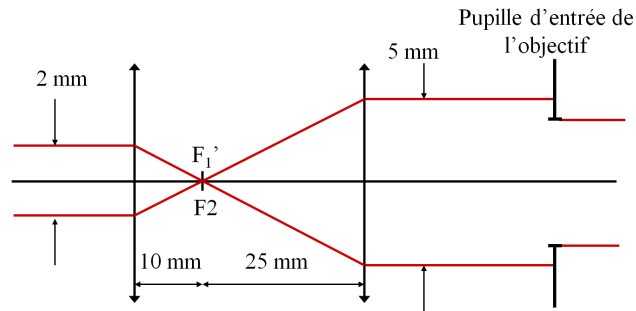


FIGURE 3.6 – Système afocal permettant l'élargissement du faisceau laser permettant de remplir entièrement la pupille d'entrée de l'objectif de microscope

Une troisième modification a été apportée en amont du microscope pour s'assurer du contrôle de la polarisation dans le plan de l'échantillon. En effet on s'est aperçu qu'il y avait une dépolarisation partielle du faisceau à la suite de la traversée des différentes optiques et notamment des miroirs diélectriques situés dans le microscope : une polarisation linéaire en sortie du laser se transformait en une polarisation elliptique dans le plan de l'échantillon. Pour compenser ce déphasage, on a placé juste avant le microscope un compensateur de Babinet-Soleil. Une fois le compensateur réglé (ajustement latéral δ , comme représenté sur la figure 3.7, on a pu vérifier en plaçant un analyseur dans le plan de l'échantillon, que quelle que soit la polarisation linéaire incidente, cet état de polarisation était conservé au niveau de l'échantillon.

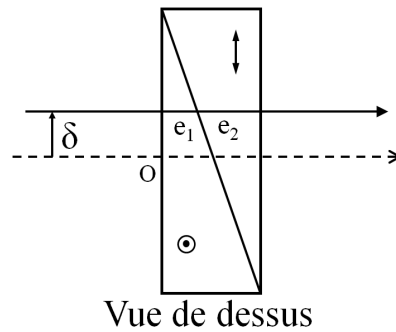


FIGURE 3.7 – Schéma de fonctionnement d'un compensateur de phase de Babinet-Soleil. En ajustant la position δ du faisceau laser dans le compensateur, on fait varier le déphasage entre les composantes de polarisation s et p du faisceau incident.

Intéressons nous maintenant à la partie collection et mesure du signal de second harmonique (détaillée schématiquement sur la figure 3.8 ci-dessous).

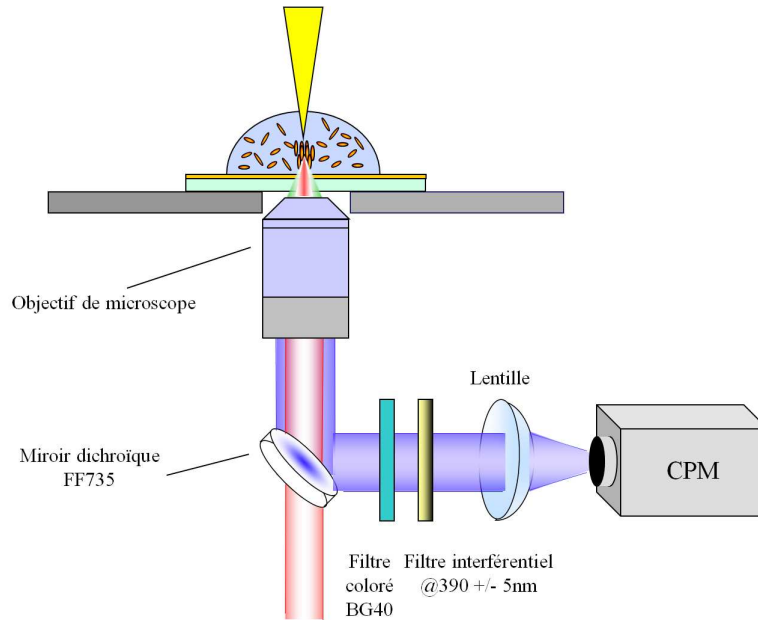


FIGURE 3.8 – Schéma de la voie de collection du signal GSH à l'intérieur du microscope optique : le signal collecté par l'objectif est filtré à travers un miroir dichroïque, un filtre coloré, et un filtre interférentiel centré à 390 nm avant d'atteindre le détecteur.

Le signal est émis au niveau de l'échantillon et est collecté par le même objectif de microscope que celui utilisé pour la focalisation. Contrairement à l'expérience préliminaire, la collection ne se fait plus dans le sens de propagation du laser mais dans la direction opposée. Le signal collecté par l'objectif "redescend" dans le microscope jusqu'au miroir dichroïque (étage +1) qui réfléchit le second harmonique (Figure 3.8). Il est ensuite filtré à travers un filtre coloré (BG40) (spectre figure 3.9) et un filtre interférentiel centré à 390 nm avec une largeur spectrale de 10 nm (Bandpass Interference Filters F10-390.0-4-25.0M, CVI). Enfin il est focalisé par une lentille de focale 50 mm sur le détecteur. Le détecteur utilisé ici est un CPM (Channel Photo Multiplier, C-993, Perkin Elmer). Ce détecteur a des caractéristiques sensiblement identiques au détecteur utilisé précédemment, notamment en terme de rendement quantique ($\eta = 0,18$) et de surface sensible (15 mm) mais il a un bruit d'obscurité plus faible (3Hz au lieu de 10Hz).

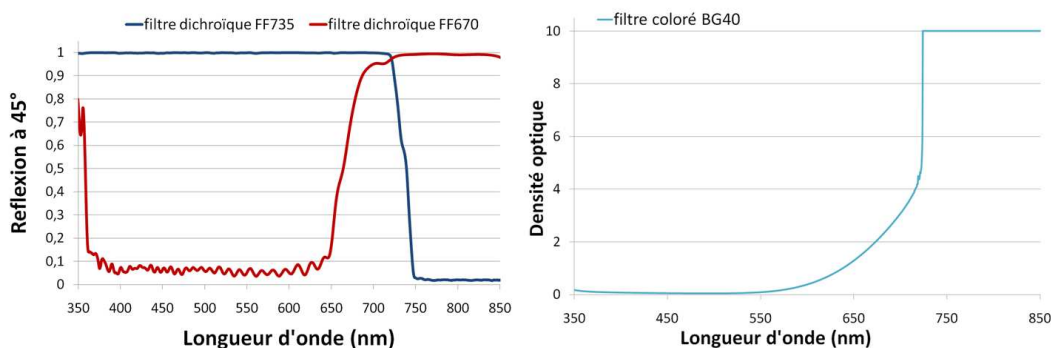


FIGURE 3.9 – Spectres d'absorption des filtres utilisés ; (à gauche) spectres des deux filtres dichroïques utilisés dans le microscope à l'étage 0 pour réfléchir le laser (filtre FF670) et à l'étage +1 pour renvoyer le signal GSH vers le détecteur (filtre FF735) ; (à droite) spectre du filtre coloré BG40.

3.2.3 Amélioration des réglages

Pour assurer un alignement précis de la pointe et du laser, sans déplacer le laser, on a choisi de conserver une structure de type STM pour le contrôle de la position de la pointe. Ce système basé sur un cube piézoélectrique 3 axes permet d'avoir un contrôle très précis de la position de la pointe, aussi bien latéralement que longitudinalement.

Le cube piézoélectrique utilisé est un PicoCubeTM XYZ Piezo Scanner P-363 (Physik Instruments), qui a une excursion de $5\ \mu\text{m}$ dans les trois directions, avec une précision de position de 0,1 nm. A l'extrémité mobile du cube, on a fixé une plaque sur laquelle le porte-pointe a été collé, de façon à ce que la pointe soit située juste au dessus de l'objectif de microscope, à quelques millimètres seulement de la surface de l'échantillon. (Figure 3.10).

Ce cube est fixé par le côté à un ensemble de translations micrométriques 3 axes qui permet de déplacer la pointe avec une précision de l'ordre du micron sur une distance de 15 mm. La translation micrométrique dans la direction Z a été remplacée par un moteur pas à pas (Newstep TRA25PPM) qui permet de faire l'auto-approche automatique de la pointe (Figure 3.10). Avec cet assemblage, on peut réaliser l'alignement de la pointe au dessus du laser sur de grandes distances grâce aux déplacements micrométriques et avec une grande précision grâce au cube piézoélectrique.

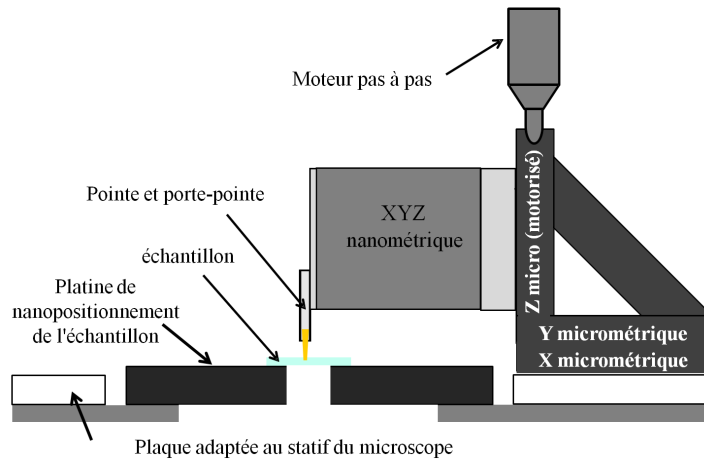


FIGURE 3.10 – *Schéma du porte-pointe et des déplacements de la pointe permettant un positionnement de la pointe micrométrique et nanométrique.*

Comme on le voit sur la figure 3.10, le système de positionnement est fixé sur le statif du microscope, à environ 10 cm de l'axe de l'objectif pour ne pas être en contact avec la platine de positionnement de l'échantillon (les caractéristiques de cette platine seront données dans la partie “Balayage de l'échantillon”). Ce système de fixation remplace l'ancien système trait-point-plan qui n'était plus adapté au nouveau dispositif.

La figure 3.11 détaille la réalisation du porte-pointe : celui-ci est constitué d'un tube de seringue taillé en biseau et introduit dans un tube en céramique isolante, collé à la plaque d'adaptation du cube piézoélectrique. Le tube en céramique permet de découpler électriquement le cube de la pointe. La pointe métallique est introduite et maintenue par frottement dans une aiguille de seringue. Le courant tunnel est récupéré par l'arrière du tube et mesuré aux bornes d'une résistance de 10 M Ω .

Pour que la pointe soit bien dans le waist du spot laser (dans la direction longitudinale), il faut régler précisément la position verticale de l'objectif de microscope. Le microscope offre déjà un réglage relativement précis de l'objectif mais qui ne peut pas être commandé à distance. On a opté pour l'utilisation d'un dispositif de positionnement piézoélectrique pour régler la distance de focalisation de l'objectif (PiFoc P-720 Physik Instruments, excursion 100 μm , précision 0,1 nm). Ce système remplit les conditions du cahier des charges puisqu'il est à la fois très précis et contrôlable à distance.

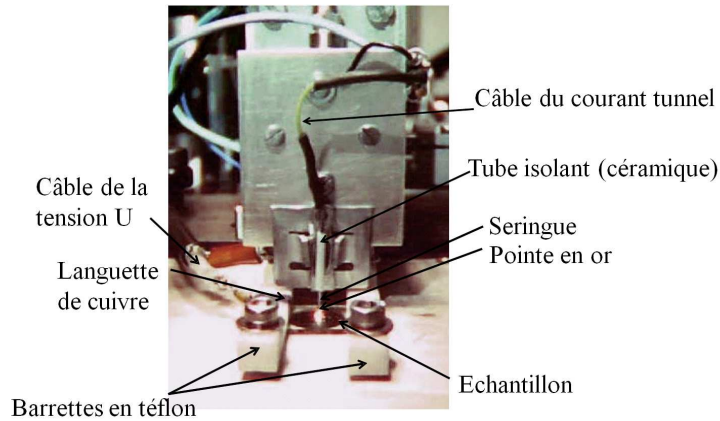


FIGURE 3.11 – *Photo du porte-pointe de la tête de mesure.*

3.2.4 Balayage de l'échantillon

Afin de pouvoir déplacer et balayer l'échantillon pour reconstruire une image, on a utilisé une platine de positionnement nanométrique 2 axes (NanoBio 100, MadCityLabs), composé d'une platine de déplacement micrométriques 2 axes de 25 mm d'excursion et d'une partie mobile piézoélectrique qui permet de faire des balayages jusqu'à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec une précision de 0,2 nm. Au centre de la platine se trouve une ouverture carrée de 10 cm de côté. Pour pouvoir placer un échantillon de seulement 1 cm au milieu de la platine, une plaque d'adaptation a été fabriquée avec une ouverture circulaire de 1 cm et creusée en cône en dessous pour pouvoir amener l'objectif au plus près de l'échantillon et pouvoir déplacer celui-ci sur plusieurs millimètres sans être gêné par l'objectif (comme schématisé sur la figure 3.12).

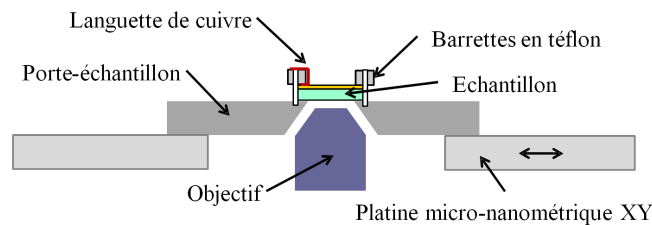


FIGURE 3.12 – *Schéma du porte-échantillon qui permet de maintenir l'échantillon, de lui appliquer une tension (la pointe est connectée à la masse) et de le déplacer sans gêner l'objectif.*

En utilisant un véritable microscope optique, on bénéficie d'un système d'imagerie classique assez performant. Le microscope dispose d'un condenseur de lumière blanche qui éclaire l'échantillon à travers l'objectif. La lumière réfléchie sur l'échantillon est collectée à nouveau dans l'objectif et enfin imagée soit sur une caméra CCD soit par l'œil de l'observateur via une binoculaire. Ce système permet non seulement de visualiser l'échantillon pour se placer dans une zone particulièrement intéressante de celui-ci, mais également d'observer la pointe (lorsque celle-ci n'est pas trop fine) à travers l'échantillon de façon à pouvoir la positionner grossièrement au dessus du spot laser.

La tourelle porte-filtre du microscope (étage +1) permet de basculer rapidement du mode imagerie en lumière blanche au mode de détection du second harmonique en échangeant le miroir dichroïque du second harmonique avec une lame semi-transparente qui envoie la lumière blanche dans l'objectif. L'ensemble de ces éléments est représenté sur la figure 3.13.

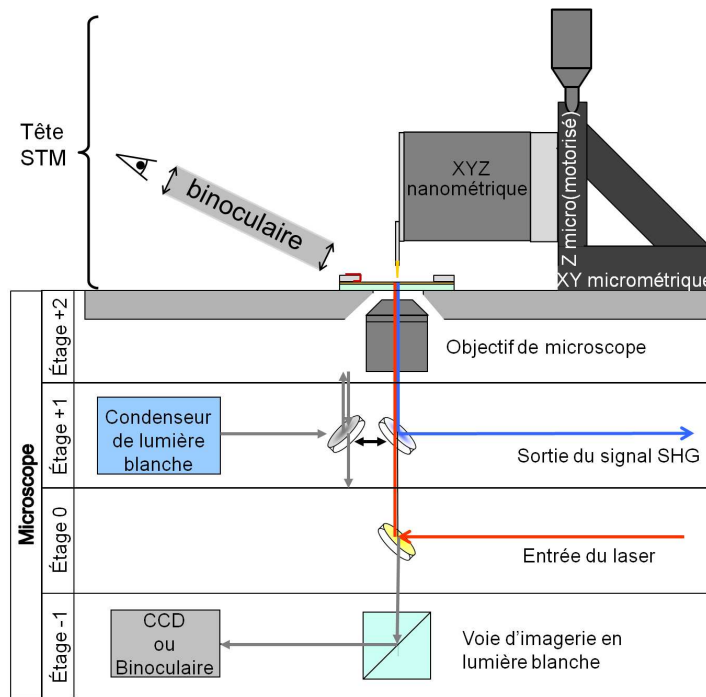


FIGURE 3.13 – Schéma récapitulatif du couplage entre le microscope optique et la tête de mesure STM. La double flèche schématise le porte-cube interchangeable qui permet de passer de la voie d'imagerie en lumière blanche à la voie de détection du signal de SHG.

3.3 Mode Opérateur

Avec la mise en place de cette nouvelle expérience, on a défini un nouveau protocole de réglages. Celui-ci a été utilisé pour toutes les expériences qui seront présentées par la suite.

L'expérience se déroule en plusieurs étapes : du réglage des optiques en amont du microscope au balayage de l'échantillon pour acquérir l'image GSH.

- le réglage des optiques en amont du microscope
- les réglages manuels du laser, de l'échantillon et de la pointe
- l'optimisation des réglages manuels
- l'imagerie de l'échantillon

3.3.1 Réglages des optiques en amont du microscope

La première phase de notre protocole de réglages consiste à vérifier l'alignement des optiques en amont du microscope. On ajuste en même temps le centrage du faisceau par rapport à l'objectif de microscope et le parallélisme entre l'axe du laser et l'axe optique du microscope. La vérification du centrage est réalisée en mesurant la puissance transmise à travers un trou centré au niveau du porte objectif. Le parallélisme est vérifié par auto-collimation également au niveau du porte-objectif. Pour cela, on règle les miroirs M1 et M2 ainsi que les lentilles du système afocal (les différents éléments optiques sont représentés sur la figure 3.14).

Une fois ces deux réglages réalisés, on vérifie la qualité du réglage en observant la taille et la forme du spot laser focalisé au niveau de l'échantillon. Le spot ne doit pas se déplacer lorsque l'on s'écarte du plan focal. On vérifie également que dans le plan focal, la taille du spot correspond à la taille attendue pour un faisceau focalisé en limite de diffraction.

Une fois que le faisceau incident est correctement réglé, on positionne le détecteur en l'alignant sur le faisceau résiduel du laser.

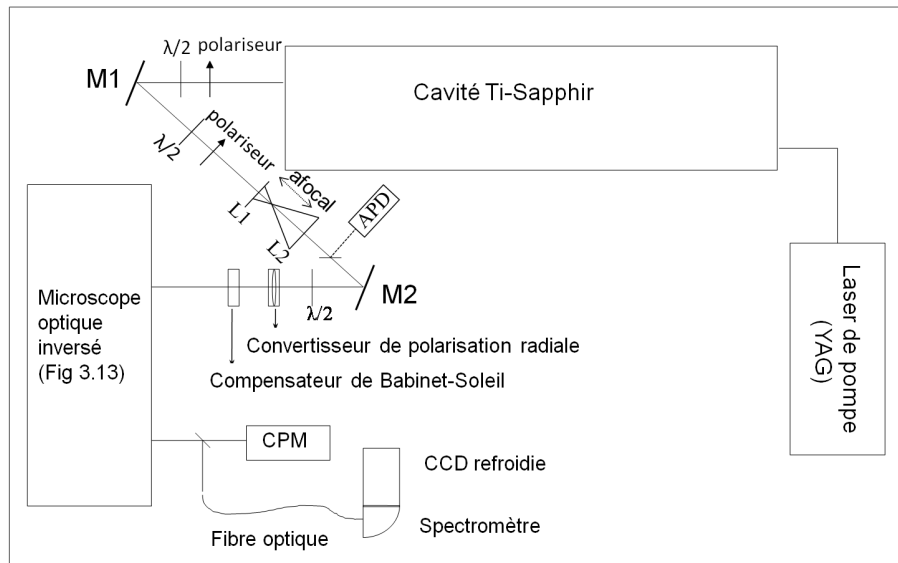


FIGURE 3.14 – Représentation schématique du montage optique réalisé de façon à contrôler les paramètres physiques du faisceau laser (diamètre, intensité, polarisation) en amont du microscope.

3.3.2 Réglages manuels du laser et de la pointe

Le but de cette étape est de faire un premier réglage grossier des trois alignements importants de l'expérience : le positionnement de l'échantillon par rapport au laser, l'alignement de la pointe par rapport à l'échantillon et l'alignement de la pointe par rapport au laser.

On commence par positionner l'échantillon de façon à ce que la zone que l'on souhaite imager se situe dans l'axe du laser. Pour cela on utilise la voie d'imagerie classique du microscope pour observer l'échantillon en lumière blanche et on le déplace en utilisant les translations micrométriques manuelles de la platine qui supporte l'échantillon.

Ensuite on vient positionner la pointe au dessus de la zone d'intérêt. Lors de cette étape, on vient également repérer la position verticale de la surface de l'échantillon, qui nous servira de plan de référence.

Pour faire ce réglage, on commence par approcher manuellement la pointe jusqu'à environ 0,5 mm de la surface de l'échantillon. Pour bien la voir et ne pas l'écraser contre la surface, on utilise une binoculaire située sur le côté du

microscope pour imager la pointe et l'échantillon en incidence rasante (Figure 3.13 et 3.21(a)). On peut ainsi observer l'extrémité de la pointe avec un grossissement de 20 et l'approcher progressivement de la surface sans risque. Il ne faut pas essayer d'approcher manuellement la pointe trop près de la surface car l'extrémité de la pointe est souvent trop petite pour être visible d'où un risque important d'écrasement malencontreux de la pointe sur la surface de l'échantillon. Par sécurité, lors de cette étape de réglage, la pointe n'est pas approchée à moins de 0,2 mm de la surface.

Une fois la pointe positionnée proche de la surface, on allume l'éclairage en lumière blanche et on déplace la pointe latéralement jusqu'à ce qu'elle entre dans le champ de vue de l'objectif de microscope. Ce réglage très grossier permet d'aligner la pointe et le laser avec une précision de l'ordre de 100 μm (taille du champ de vue de l'objectif).

Lorsque la pointe est en place, on lance la procédure d'auto-approche. Une tension de 50 0mV est appliquée entre la pointe et l'échantillon. L'approche se fait progressivement, en utilisant à la fois le débattement du cube piézo-électrique et celui du moteur pas à pas, jusqu'à détection du courant tunnel. Une fois le courant détecté, une boucle de régulation s'enclenche et asservit la position verticale de la pointe sur la valeur mesurée du courant tunnel. Le système fonctionne alors comme un véritable STM. Cette position verticale de la pointe définit le plan de référence $z=0$ pour la suite de l'expérience.

Enfin on améliore le réglage grossier de la pointe au dessus du spot laser. Ce réglage doit permettre de positionner la pointe à $\pm 2,5 \mu\text{m}$ au dessus du laser pour que l'on puisse ensuite faire un réglage plus précis en utilisant le cube piézoélectrique du porte-pointe (dont l'excursion maximale est de 5 μm). Pour cela, on remonte légèrement la pointe, en général de 5 à 10 μm afin que la pointe ne heurte pas la surface lors des réglages. Le réglage se fait en déplaçant la pointe manuellement via les vis micrométriques et en observant, grâce à la voie d'imagerie du microscope, l'intensité laser diffusée par la pointe. Lorsque la pointe passe au dessus du faisceau laser (qui mesure entre 500 nm et 1 μm selon l'objectif utilisé), on observe une forte augmentation de l'intensité collectée par l'objectif (comme illustré figure 3.15). Ce réglage peut s'avérer délicat si la pointe est très fine car l'augmentation d'intensité observée est alors très faible. Ce réglage termine la première phase d'ajustements dits "grossiers". La seconde étape va permettre d'affiner ces réglages.

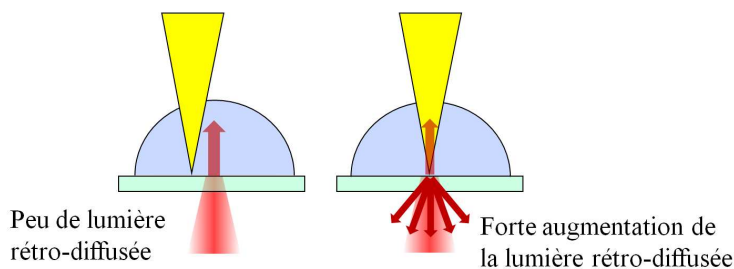


FIGURE 3.15 – Représentation schématique de la procédure d'alignement grossier de la pointe par rapport au laser. Lorsque la pointe n'est pas alignée avec le laser, il y a peu d'intensité diffusée, mais lorsque la pointe entre dans le waist du laser, l'intensité rétro-diffusée augmente fortement.

3.3.3 Optimisation des réglages manuels

Le principal réglage à optimiser est l'alignement de la pointe au dessus du laser qui est très sensible. Cette optimisation se fait directement sur le niveau de signal mesuré. On dépose donc une goutte de $5 \mu\text{L}$ de solution contenant les molécules de DBANA à l'aide d'une micropipette. La goutte doit englober entièrement la zone à observer et l'extrémité de la pointe. Une fois la goutte déposée sur la surface, on positionne la pointe à la distance de travail choisie, notée z . En général on refait une auto-approche pour s'assurer que le plan de référence n'a pas bougé au cours des réglages précédents. On travaille avec des distances pointe-échantillon comprises généralement entre 100 à 1000 nm.

Si les réglages précédents ont été correctement réalisés, en appliquant une tension entre la pointe et l'échantillon, on doit détecter un signal de GSH. On joue alors sur les différentes voies d'optimisation de ce signal :

- ajustement du détecteur.
- optimisation de la focalisation du laser sur l'échantillon.
- ajustement de la polarisation incidente.

Il faut ensuite optimiser la position de la pointe pour se placer exactement au maximum d'intensité du laser. Pour cela, on réalise un balayage automatique de la pointe au dessus de l'échantillon sur un carré de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ et on enregistre les variations du signal GSH. Lorsque la pointe passe au dessus du spot laser, les molécules orientées sous la pointe voient un champ électromagnétique plus intense et le signal GSH augmente fortement (Figure 3.16).

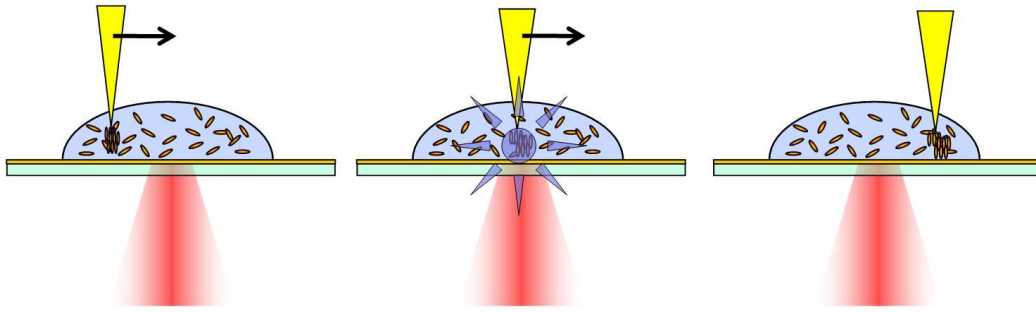


FIGURE 3.16 – Principe du balayage de la pointe au dessus de l'échantillon afin de trouver la position du maximum de signal GSH correspondant au maximum d'intensité du spot laser.

Dans le cas d'une pointe infiniment fine, l'image obtenue est une cartographie du carré de l'intensité du spot laser dans le plan de l'échantillon. Si par contre la pointe est plus grosse, l'image obtenue est la convolution de ce profil d'intensité avec la forme de la pointe (ou plus exactement avec la forme du champ électrique dans la jonction pointe-échantillon). Sur l'image obtenue (Figure 3.17), on repère la position de la pointe pour laquelle le signal est maximum. On place la pointe à cette position et on ne la déplacera plus par la suite. On vérifie l'origine du signal et le rapport signal sur bruit en enregistrant la variation du signal avec la tension appliquée. Une fois ce dernier réglage réalisé, l'alignement de l'expérience est terminé, on peut alors faire l'image GSH de l'échantillon à étudier.

3.3.4 Imagerie

Dans cette phase d'imagerie, la pointe reste fixe à la position qui vient d'être définie et à une hauteur donnée (sans rétroaction). On applique une tension entre la pointe et l'échantillon (de 5 V à 60 V). L'image se construit point par point en déplaçant uniquement l'échantillon grâce à la platine de positionnement nanométrique du porte-échantillon. On enregistre conjointement la position de l'échantillon et le signal mesuré sur le détecteur. On peut ainsi reconstruire l'image en second harmonique de l'échantillon.

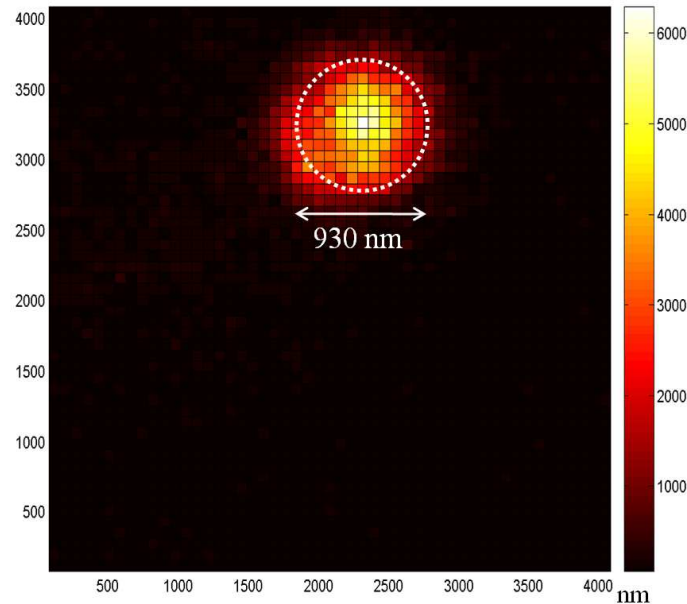


FIGURE 3.17 – Image GSH ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) obtenue en déplaçant la pointe au-dessus du spot laser. Le signal GSH forme un disque de 930 nm de diamètre. Le diamètre théorique est de 720 nm. Objectif $\times 100$, Tension = 40 V, distance pointe-échantillon = 720 nm, Densité de puissance = $1,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$.

3.4 Test du dispositif

Les premiers essais ont été faits en utilisant des pointes en or fabriquées par voie électrochimique. Ces pointes ont un rayon de courbure compris entre 100 et 500 nm (voir annexe A). La phase de réglages a été faite en suivant le protocole qui vient d'être décrit.

Au cours du test du dispositif, un problème de stabilité mécanique est apparu. Lorsque l'on déplace la pointe via les vis micrométriques dans la phase d'alignement grossier de la pointe au-dessus du laser, les contraintes exercées sur les vis induisent des vibrations importantes au niveau de la pointe, qui se traduisent par un mouvement vertical de la pointe de plusieurs microns d'amplitude. Ce mouvement cause systématiquement l'écrasement de la pointe contre la surface. Pour ne pas endommager la pointe, il faut l'éloigner d'au moins $25 \mu\text{m}$ de la surface et déplacer la pointe en tournant les vis micrométriques le plus délicatement possible.

Ce problème de stabilité mécanique se retrouve de façon beaucoup plus critique lors de la phase d'optimisation de l'alignement de la pointe au dessus du laser. On s'est aperçu que lorsque l'on réalise un balayage du spot laser avec la pointe, celle-ci vient régulièrement s'écraser sur la surface, et cela bien qu'il n'y ait eu aucune intervention physique autour de l'expérience. Ces chocs sont observables par une évolution de la forme de la pointe au cours de balayages successifs ou encore par l'apparition de claquages électriques entre la pointe et l'échantillon. Ces claquages sont caractérisés par un flash de lumière bien visible sur le détecteur et par des marques laissées sur l'échantillon, sous la forme de dépôts d'or comme en témoigne la photo 3.18, enregistrée après un balayage de la pointe à une tension de 20 V et une distance pointe-échantillon de 300 nm. Ces événements ont pu être corrélés avec des perturbations mécaniques extérieures à l'expérience, comme par exemple la mise en route de la climatisation, des claquements de porte ou encore le passage de camions à proximité du bâtiment, et cela bien que l'expérience soit montée sur une table anti-vibrations !

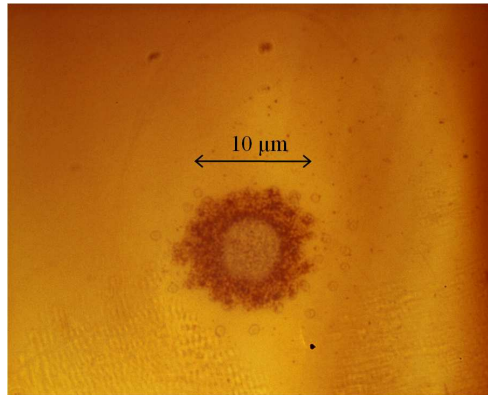


FIGURE 3.18 – Photographie du substrat d'ITO sur verre après un claquage électrique. On voit des dépôts sur le substrat sur une zone circulaire de l'ordre de 10 µm de diamètre.

La conclusion de ces premiers essais est que l'expérience souffre d'un véritable problème de stabilité mécanique. Apparemment, des perturbations mécaniques extérieures même faibles sont amplifiées au niveau de la pointe, ce qui aboutit à une dégradation de la pointe. On a attribué cette amplification à un bras de levier important entre la pointe et l'échantillon. Le chemin mécanique qui conduit de la pointe à l'échantillon est de l'ordre de 20 cm. De plus

comme la pointe est maintenue par le côté du statif du microscope, l'ensemble agit comme un ressort qui amplifie les vibrations mécaniques. Ce problème de stabilité mécanique est très handicapant pour l'expérience car il empêche de travailler avec une distance pointe-échantillon inférieure à 10 μm .

Ces tests préliminaires nous ont donc conduit à concevoir un nouveau montage pour la "tête STM", beaucoup moins sensible aux perturbations extérieures. Ce nouveau dispositif est détaillé dans la section suivante.

3.5 Optimisation de la "tête STM"

Pour éliminer les problèmes de vibrations rencontrés lors des premiers essais de la nouvelle expérience, un nouveau support pour la tête STM plus stable mécaniquement a été développé. On a voulu que ce support soit plus lourd, avec un bras de levier le plus court possible. On a également fait en sorte que la tête STM soit maintenue de manière symétrique dans le support. Il ne faut pas pour autant oublier que l'ensemble doit rester pratique à utiliser, avec les mêmes possibilités de réglages qu'auparavant. Notamment le changement de pointe doit pouvoir être facilement réalisé.

Pour éviter que le cube piézoélectrique de la pointe ne soit maintenu que par un seul côté. Un support cylindrique fixé sur le dessus du cube a été conçu. Celui-ci vient s'insérer dans un tube parfaitement ajusté qui le maintient par tous les cotés (comme illustré sur la figure 3.19). Ce système, très compact, permet de conserver la symétrie axiale autour de l'axe de la pointe. Le porte-pointe (support cylindrique + cube XYZ + pointe) est donc amovible, ce qui permet de changer facilement et rapidement de pointe.

Afin de conserver la translation motorisée le long de l'axe Z, le tube cylindrique du support du porte-pointe a été fixé sur une platine de translation motorisée (avec le moteur pas-à-pas) et fixée au microscope par une équerre très rigide. Afin de garder une fixation symétrique et de s'assurer que le mouvement du cube métallique reste parfaitement vertical, on a fixé de l'autre côté du cube une autre platine de translation dans laquelle on a enlevé les ressorts. Cette platine de translation sert uniquement de guide de translation. On dispose maintenant d'un ensemble compact lourd et symétrique qui permet de maintenir la pointe et d'assurer une translation verticale motorisée.

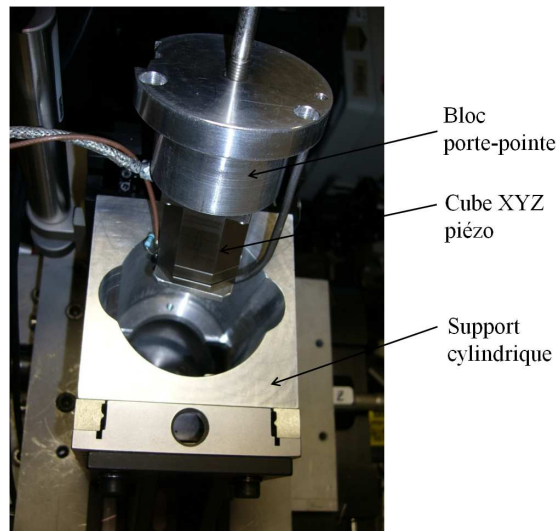


FIGURE 3.19 – Photo du support cylindrique et du porte-pointe sur lequel est accroché le cube de positionnement nanométrique de la pointe.

Pour pouvoir déplacer la pointe dans les directions X et Y avec une précision micrométrique, on a placé l'ensemble précédent (porte-pointe + support + équerres + translations) sur une platine de translation XY trouée en son centre (platine M-406, Newport). L'ouverture de la platine fait 57 mm ce qui est suffisamment grand pour laisser passer le porte-pointe. L'ensemble (représenté sur la figure 3.20) est alors fixé au statif du microscope par huit vis, de façon à ne pas gêner le mouvement de l'échantillon situé en deçà.

Ce nouveau montage a été testé comme précédemment sur la phase de réglages. Les problèmes de dégradation de la pointe ont disparu. Le nouveau système semble être beaucoup moins sensible aux perturbations mécaniques. On peut dorénavant déplacer la pointe en X ou en Y sans risquer de l'écraser sur la surface, même si la hauteur pointe-échantillon n'est que de $5\ \mu\text{m}$, ce qui facilite beaucoup les réglages.

Mais ce nouveau montage pose des problèmes d'accessibilité :

Tout d'abord, il n'est plus possible d'observer la pointe lorsque le porte-pointe est dans le support cylindrique (support cylindrique du porte-pointe est totalement opaque), ce qui complique beaucoup l'approche grossière de la pointe au dessus de l'échantillon. Ce problème d'accessibilité optique a été résolu en créant une ouverture dans la plaque de raccordement entre la nouvelle

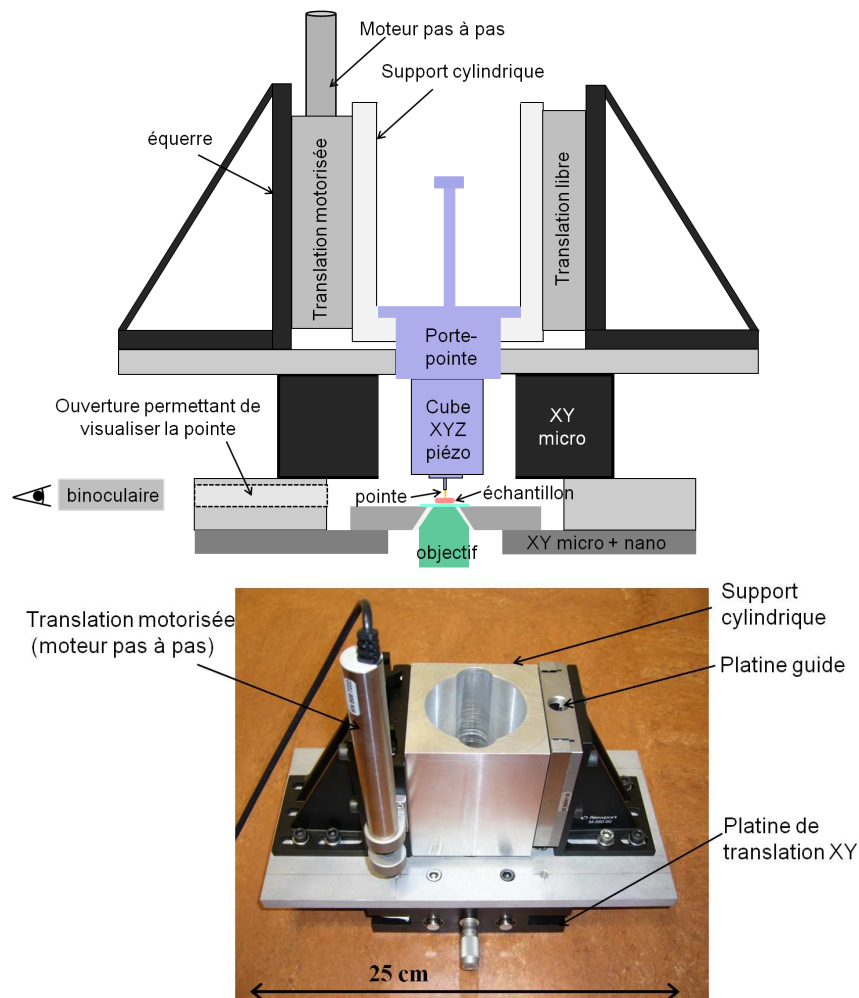


FIGURE 3.20 – Schéma et photo du nouveau support du porte-pointe avec tous les déplacements associés : support cylindrique, porte-pointe, platine motorisée, platine libre, translations micrométriques et nanométriques.

“tête STM” et le statif de microscope (comme illustré sur le schéma 3.20). L’ouverture réalisée dans la plaque ne mesure que 1 cm de haut et 2,5 cm de large, mais elle est suffisante pour venir observer la pointe en incidence rasante via la binoculaire placé sur le côté du microscope et ainsi faciliter l’approche grossière (Figures 3.21(a) et (b)).

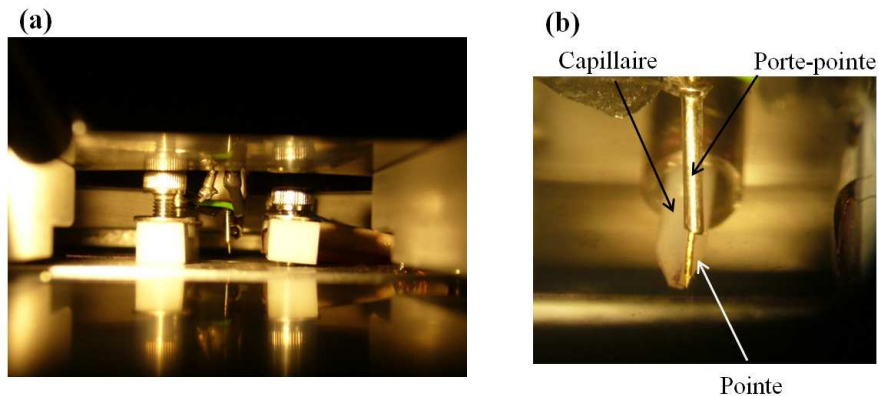


FIGURE 3.21 – (a) Vue depuis le côté du microscope, grâce à l'ouverture réalisée dans la plaque de raccordement; (b) Photo de la jonction pointe-échantillon telle qu'elle est observée via la binoculaire située sur le côté du microscope.

Le deuxième problème est le dépôt de la goutte de solution qui ne peut pas se faire sans retirer le porte-pointe de son support. Lorsque le porte-pointe est inséré dans son support cylindrique la jonction pointe-échantillon n'est plus accessible physiquement. L'ouverture réalisée dans la plaque de raccord pour l'accès optique ne permet pas de venir déposer une goutte précisément au niveau de la jonction sans risquer de heurter la pointe. La solution choisie consiste à amener la solution via un tube capillaire au plus près de la jonction. Le capillaire est introduit à travers le porte-pointe puis dans un tuyau métallique servant de guide et qui permet d'amener l'extrémité du capillaire directement à quelques millimètres de la pointe (comme on le voit sur la photo 3.21(b)). On a utilisé un capillaire de 0,18 mm de diamètre intérieur qui est taillé en pointe à une extrémité afin de faciliter le détachement de la goutte. L'injection du liquide se fait via une seringue collée à l'autre extrémité du capillaire. Ce système s'avère très précis et très pratique à utiliser.

On dispose maintenant d'un système opérationnel, peu sensible aux perturbations mécaniques extérieures, pratique à utiliser et presque entièrement piloté par l'ordinateur de commande grâce au programme qui a été développé au laboratoire et qui permet de piloter tous les appareils depuis un seule interface utilisateur.

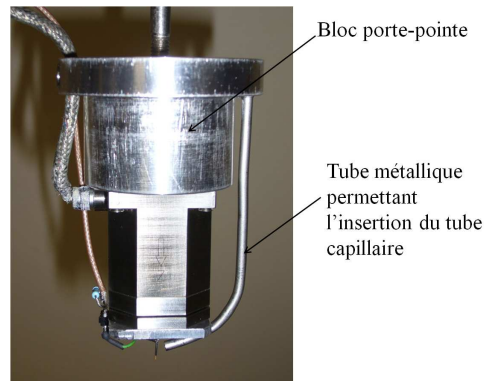


FIGURE 3.22 – *Photo du porte-pointe complet, avec le tube permettant d'amener l'extrémité du capillaire juste devant la pointe, afin de déposer la goutte sans abîmer la pointe.*

L'utilisation de ce nouveau système optimisé permet de faire la phase de réglages sans véritable problème. Les perturbations mécaniques ne sont plus visibles, la forme de la pointe ne se modifie plus notablement (du moins à l'échelle microscopique) au cours des balayages successifs tant que la distance pointe-échantillon reste supérieure à 500 nm. Les phénomènes de claquages précédemment observés pendant les réglages semblent désormais résolus. Le système est donc opérationnel pour une première série d'expériences de microscopie GSH sous pointe.

3.6 Premières images de microscopie GSH sous pointe

Afin de faire un premier test du nouveau banc expérimental, on a étudié un échantillon contenant un réseau lithographié de plots d'or. L'échantillon a été réalisé par Vincent Dericke (CEA/IRAMIS/SPEC) par une méthode de lithographie électronique. Les plots d'or sont des carrés de 1 μm de côté et 40 nm d'épaisseur (avec une couche d'accroche de 2 nm de chrome). Ils forment un réseau carré de période 3 μm (Figure 3.23). Le substrat utilisé est une lame de verre recouverte d'ITO (8-12 $\Omega/\text{carré}$, Aldrich). La lame de verre a une épaisseur de 1 mm.

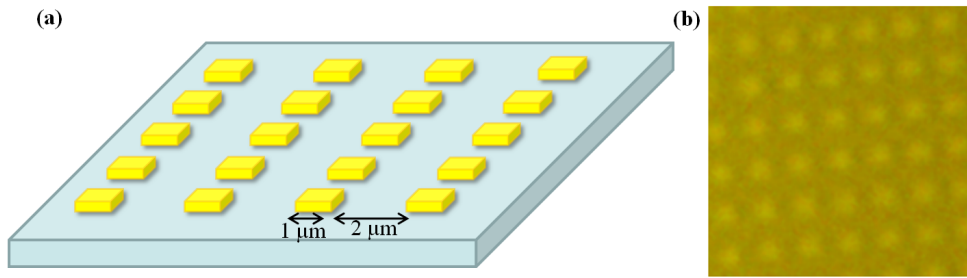


FIGURE 3.23 – (a) Représentation schématique de l'échantillon : réseau carré de pas $3 \mu\text{m}$ de carrés d'or de $1 \times 1 \mu\text{m}$ sur un substrat d'ITO sur lame de verre ; (b) photographie de la zone du réseau de plots imagée en GSH, enregistrée au microscope en lumière blanche.

Les pointes en or utilisées ont été fabriquées par voie électrochimique. Leur rayon de courbure est de l'ordre de 100 à 500 nm (Annexe A).

Une fois la pointe mise en place et le porte-pointe descendu dans son socle, on procède aux différents réglages manuels de la pointe, de l'échantillon et du laser. Compte tenu de l'épaisseur du substrat, on a utilisé l'objectif de microscope $\times 40$.

Pour optimiser l'alignement de la pointe au dessus du spot laser, on réalise une image GSH en balayant la pointe au dessus du spot laser. Comme décrit précédemment (paragraphe 3.3.3, page 114), on repère ainsi la position de la pointe donnant le maximum de signal. Pour cette position de la pointe, on a vérifié la dépendance du signal avec la tension appliquée comme représenté sur la figure 3.24).

Sur l'image, on voit une localisation du signal GSH sur une zone circulaire de $1,2 \mu\text{m}$ de diamètre, qui correspond à la taille attendue de la tache de diffraction avec l'objectif $\times 40$ ($\omega_0^{\text{théorique}} = 0,8 \mu\text{m}$). Le fait que la tache de diffraction soit visualisée avec un faible élargissement indique (par déconvolution) que la pointe est relativement fine, de l'ordre de 100 à 200 nm de rayon de courbure (en bon accord avec les caractéristiques habituelles des pointes obtenues par voie électrochimique). La courbe 3.24(c) montre que le rapport des signaux avec tension et sans tension est assez bon, de l'ordre de 20 pour une tension de 40 V ($z=550 \text{ nm}$), ce qui est largement suffisant pour réaliser une image GSH de l'échantillon.

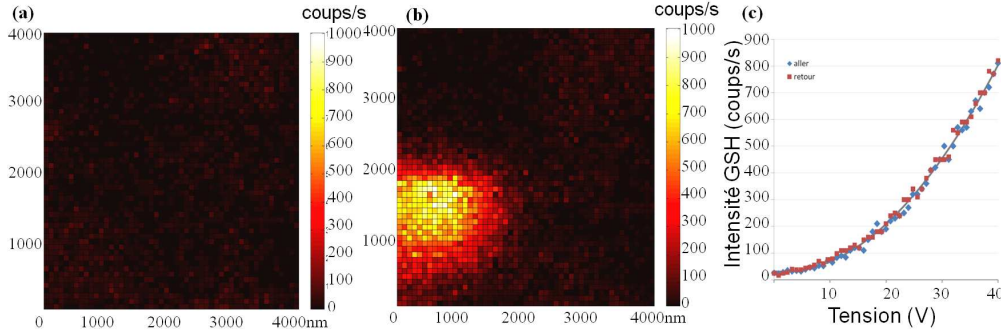


FIGURE 3.24 – Images GSH obtenues en déplaçant la pointe au dessus du substrat ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, $z=500 \text{ nm}$; $P_\omega=1.5 \text{ GW/cm}^2$) (a) à tension nulle, (b) à une tension de 40 V; (c) signal GSH en fonction de la tension appliquée pour une position de la pointe correspondant à la verticale du centre du waist du faisceau.

Lorsque les réglages sont faits, on vient placer le réseau de plots sous la pointe. On réalise deux images $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ du réseau de plots en GSH, l'une à tension nulle et l'autre à une tension de 30 V, pour une distance pointe-échantillon de 550 nm (Figures 3.25 (a) et (b)). Une troisième image plus résolue ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, 3.25(c)) a également été effectuée.

On retrouve sur l'image GSH 3.25(b) la structure du réseau carré de plots d'or. Pour comparaison, l'image 3.23(b) représente l'image enregistrée par le microscope en réflexion avec la lumière blanche. En réflexion, les plots d'or apparaissent brillants.

En comparaison, l'image en GSH présente un contraste inversé sur les plots. On détecte moins de GSH lorsque la pointe est au dessus d'un plot. Cela s'explique par le fait que les plots d'or absorbent l'intensité lumineuse incidente. Un dépôt de 40 nm d'or ne transmet que 4% du faisceau à 780 nm, l'intensité de GSH au dessus des plots est donc $(1/0,04)^2=625$ fois plus faible qu'entre les plots. Compte tenu du signal mesuré entre les plots (environ 450 Hz), le signal généré au dessus des plots ne serait alors que de 0,7 Hz, largement inférieur au bruit de fond de l'image (environ 30 Hz). A cela il faudrait encore ajouter l'absorption par le plot du signal à 2ω . Le contraste obtenu sur l'image est donc un contraste optique de transmission du laser à l'excitation et du signal GSH à la collection.

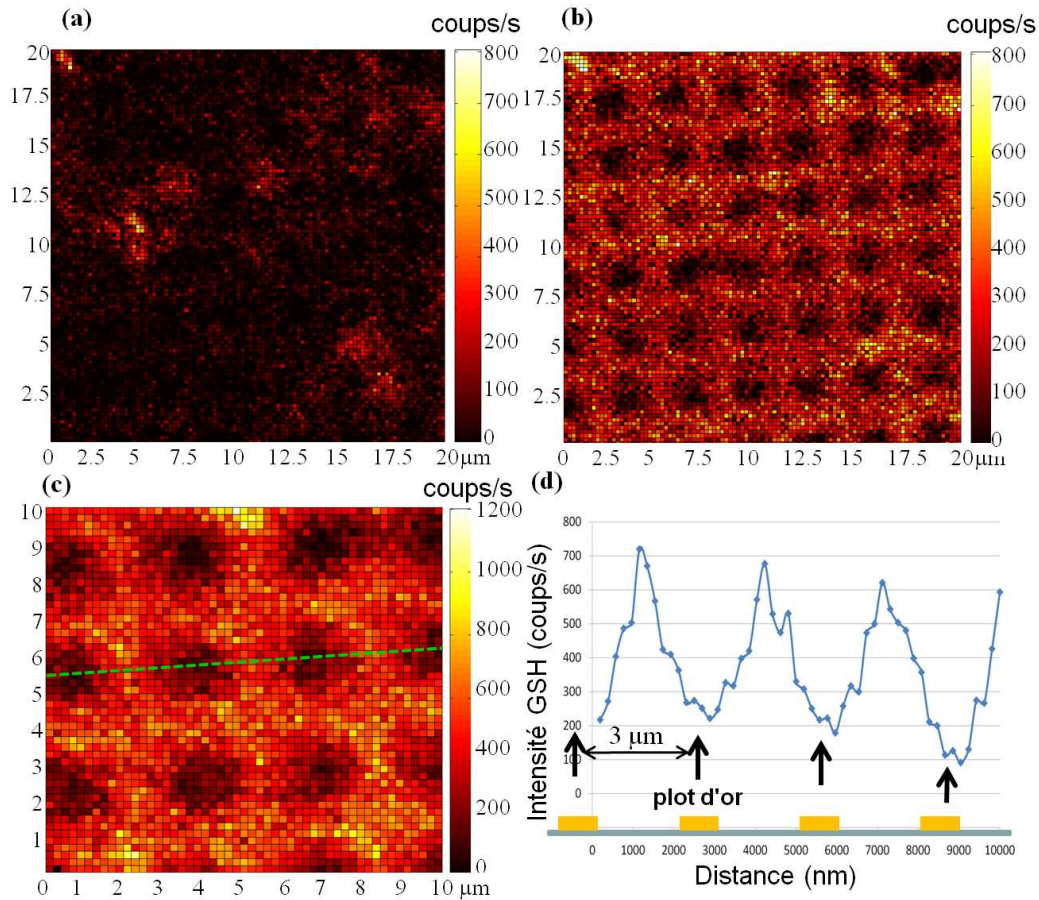


FIGURE 3.25 – Images GSH $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ du réseau de plots d'or ($z=550 \text{ nm}$; $P_\omega=1.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$) (a) à tension nulle, (b) à une tension de 30 V; (c) image $10 \times 10 \mu\text{m}$ du réseau de plots d'or et (d) profil le long d'une ligne de plots ($U=30 \text{ V}$, $z=500 \text{ nm}$; $P_\omega=1.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$)

Néanmoins, l'image de GSH reflète très bien la structure de l'échantillon, les plots sont clairement visibles lorsque l'on applique une tension entre la pointe et l'échantillon. A partir de l'image plus résolue (Figure 3.25(c)), on a tracé le profil du signal le long d'une ligne de plots d'or (Figure 3.25(d)). On observe que le signal chute d'environ 80% au dessus de chaque plot d'or, c'est à dire tous les $3 \mu\text{m}$. On voit que également que les fronts des plots ne sont pas abrupts, signe que la résolution est assez limitée. A partir de cette courbe, on peut estimer que la dimension de la sonde de GSH réalisée : le profil de l'image entre les plots est triangulaire, ce qui correspond à la convolution du "trou"

entre les plots de $2\ \mu\text{m}$ par sonde "carré" de même dimension. On a donc, sur ces premières images, une taille de sonde de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$.

Cette dimension de la sonde relativement grande peut s'expliquer par une dégradation de la qualité de la pointe : bien qu'aucune modification apparente de la pointe ne soit visible, il est probable que celle-ci subisse des dégradations au cours des balayages et au cours des différentes auto-approche réalisées : la pointe est alors de plus en plus émoussée. On remarque d'ailleurs, lorsque l'on fait des images successives, une dégradation progressive de la résolution.

Le deuxième point limitant est la grande distance de travail entre la pointe et l'échantillon, qui est de l'ordre de $500\ \text{nm}$. Pour avoir une meilleure résolution, il serait nécessaire de travailler beaucoup plus proche de la surface de l'échantillon. Cependant, plusieurs problèmes nous empêchent d'y parvenir :

- L'objectif $\times 40$ n'offre qu'un faible taux de collection et un rapport signal sur bruit moins bon que l'objectif $\times 100$. Si l'on travaille à plus faible distance, le signal, qui sera beaucoup plus faible, risque d'être très bruité.
- L'absence de régulation sur la distance pointe-échantillon rend compliqué le déplacement de la pointe proche de la surface, surtout dans le cas d'échantillons comme celui-ci, qui présentent des variations très abruptes de topographie. Pour compenser ce défaut de régulation, on a commencé à développer des techniques permettant de compenser les défauts de planéité de l'échantillon et de ses déplacements, en mesurant en différents points de l'échantillon la position verticale de la surface (par auto-approche STM) afin de reconstruire le plan de l'échantillon et ainsi de pouvoir corriger la position verticale de la pointe à chaque mouvement de l'échantillon. Cependant, ce développement est encore en cours à l'heure actuelle. L'utilisation plus classique d'un système de régulation de la hauteur de la pointe par un diapason est également discutée.

Cette première expérience, bien qu'ayant une "résolution" limitée, a permis la réalisation des premières images GSH utilisant la technique de nano-EFISHG et valide ainsi la possibilité d'utiliser cette technique dans des expériences de microscopie à sonde active. Une taille de sonde bien plus réduite est attendue en travaillant avec l'objectif $\times 100$ et à une hauteur pointe-échantillon beaucoup plus faible.

Conclusion

Ce chapitre a détaillé les principaux axes de développement mis en place pour réaliser une expérience de microscopie de GSH sous pointe STM, utilisant la méthode de nano-EFISHG. Le nouveau banc expérimental a été développé autour d'un microscope optique inversé couplé avec une tête STM. Il a montré lors des premiers tests des problèmes de stabilité mécanique, qui ont été résolus par la réalisation d'une nouvelle tête STM parfaitement adaptée au montage.

Grâce à ces améliorations, on a pu réaliser les premières images de microscopie GSH sous pointe présentant un contraste en second harmonique lié aux propriétés de l'échantillon. Ce premier résultat constitue une étape importante et permet de valider le développement expérimental mis en place.

Le diamètre de la sonde réalisée est estimé à environ $2 \mu\text{m}$. Pour d'obtenir des tailles de sonde active beaucoup plus petites et améliorer ainsi la résolution des images, il est prévu de mettre en place un système permettant de travailler à des distances pointe-échantillon inférieures à 100 nm. Dès lors, il faudra accorder un soin particulier aux réglages et à la collection du signal car celui-ci sera fortement réduit par la diminution du volume sondé. Bénéficier d'éventuels effets d'exaltation de champ en bout de pointe s'avèrera nécessaire pour conserver un niveau de signal GSH suffisant.

Chapitre 4

Exaltation de champ et Localisation en bout de pointe

Sommaire

4.1	Exaltation du champ électromagnétique	129
4.1.1	L'effet de pointe	129
4.1.2	Les résonances plasmons	131
4.2	Études d'échantillons présentant des exaltations de champ	133
4.2.1	Cas d'un nœud papillon	133
4.2.2	Cas de nano-fils d'or lithographiés	138
4.3	Localisation d'une exaltation de champ en bout de pointe	146
4.3.1	Amplification du signal de la sonde active	146
4.3.2	Composante longitudinale en polarisation linéaire . .	148
4.3.3	Cas de la polarisation radiale	149
4.4	Caractérisation expérimentale du faisceau de po- larisation radiale	155
4.4.1	Caractérisation en champ lointain	155
4.4.2	Caractérisation en champ proche	157
4.5	Amplification du signal de GSH	162
4.5.1	Rôle du $\chi^{(2)}$	162
4.5.2	Rôle de l'exaltation de champ	166

Ce chapitre sera consacré principalement aux effets d'exaltation de champ, par effet de pointe et/ou par excitation de plasmon de surface. On abordera rapidement l'origine de ces effets et on étudiera deux structures particulières pouvant donner lieu à des exaltations. On verra ensuite de quelle manière ces effets peuvent être mis à profit pour amplifier l'émission lumineuse de second harmonique des molécules orientées dans la jonction. Enfin on s'intéressa à la réalisation expérimentale d'un faisceau laser de polarisation radiale fortement focalisé et à sa caractérisation en champ lointain et en champ proche. Pour finir on étudiera l'influence de la polarisation radiale sur l'intensité du signal GSH émis par la sonde sur un système "statique" de molécules orientées (sans pointe) et dans le cas d'une orientation sous pointe.

4.1 Exaltation du champ électromagnétique

La première partie de ce chapitre est consacrée au phénomène d'exaltation de champ et à ses origines physiques. Une exaltation de champ est une amplification très locale du champ électromagnétique, qui est observée autour de surfaces métalliques éclairées dans certaines conditions. Cette amplification peut être très significative, des exaltations d'un facteur 10^3 sur l'intensité du champ électrique ont été rapportées [1]. L'origine physique de ces exaltations n'est pas parfaitement comprise, mais fait intervenir à la fois les propriétés électromagnétiques du métal, par l'intermédiaire des résonances plasmons et les singularités géométriques locales de l'objet considéré, via les effets de pointe.

4.1.1 L'effet de pointe

L'effet de pointe (en anglais *lightning-rod effect*) fait référence à l'effet de pointe électrostatique, aussi appelé effet paratonnerre, car c'est sur le même principe que fonctionne cet appareil. Au niveau électrostatique, l'effet de pointe correspond à une augmentation de la densité de charges de surface d'un objet métallique, lorsque celui-ci présente une forte courbure locale, autrement dit, une pointe. Cette accumulation de charges de surface entraîne un resserrement des lignes de champ autour de la pointe et donc une augmentation du champ électrique statique autour de la pointe.

Cet effet de pointe peut également apparaître aux fréquences optiques à l'extrémité d'une pointe métallique de dimensions nanométriques. Si l'on considère une pointe métallique éclairée par un faisceau laser, les électrons de conduction du métal réagissent au champ électromagnétique du laser en induisant des mouvements de charges à la surface du métal. A l'extrémité de la pointe, au niveau de la singularité géométrique, la densité locale de charges de surface augmente fortement, créant une augmentation très intense et très locale du champ électromagnétique.

L'effet de pointe est un effet non-résonnant d'un point de vue spectral mais il est, par contre, très dépendant de la polarisation incidente [2]. Novotny *et al.* [3] ont calculé la densité locale de charges de surface à l'extrémité d'une pointe en or de 5 nm de rayon de courbure, pour deux polarisations : l'une perpendiculaire et l'autre parallèle à l'axe de la pointe. Dans le cas de la polarisation perpendiculaire, les charges de part et d'autre de la pointe ont des signes différents et par conséquent l'extrémité de la pointe reste non chargée. En revanche lorsque la polarisation incidente est parallèle à l'axe de la pointe, la densité de charge de surface induite est maximale à l'extrémité de la pointe (Figure 4.1).

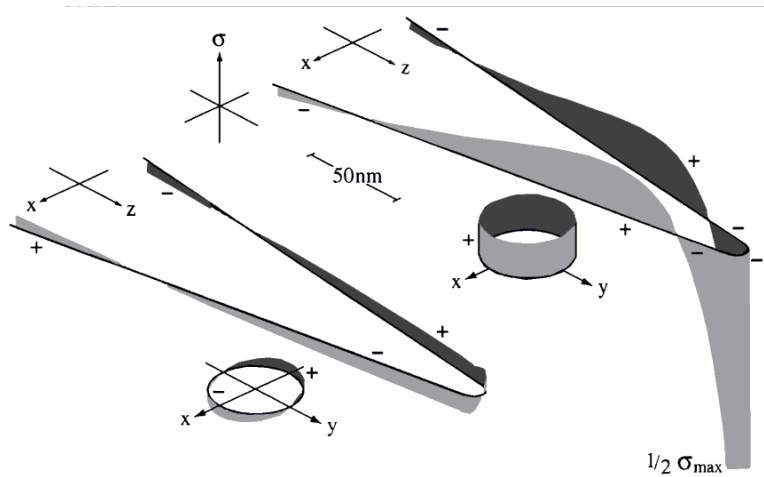


FIGURE 4.1 – *Densité de charges de surface induite à l'extrémité d'une pointe métallique en or de 5 nm de rayon de courbure. Sur la simulation de gauche, la polarisation incidente est perpendiculaire à l'axe de la pointe ; sur la simulation de droite la polarisation est parallèle à l'axe de la pointe. Extrait de Novotny et al. [3]*

La géométrie de la pointe et les propriétés électromagnétiques du métal influent sur l'intensité de l'effet de pointe. Plus la courbure de la pointe est importante (rayon de courbure petit), plus l'exaltation sera importante.

4.1.2 Les résonances plasmons

Les plasmons de surface sont des oscillations collectives des électrons de conduction d'un métal soumis à l'action d'un champ électromagnétique. Sous certaines conditions (fréquence de l'onde incidente), ces oscillations peuvent devenir résonantes, on parle de résonances de plasmon. L'onde électromagnétique associée à un plasmon a une décroissance exponentielle, ce qui a pour effet de concentrer très fortement le champ électromagnétique dans un volume très réduit (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) proche de la surface métallique. Il existe deux grandes catégories de plasmons : les plasmons de surface délocalisés et les plasmons localisés.

Les plasmons délocalisés, aussi appelés plasmon-polariton, sont des oscillations transversales des électrons qui peuvent se propager sur une surface métallique. La résonance du plasmon de surface délocalisé est lié à une singularité des coefficients de Fresnel de l'interface. L'onde électromagnétique associée à un plasmon délocalisé est une onde évanescente qui décroît exponentiellement de chaque côté de l'interface comme illustré sur la figure 4.2. La relation de dispersion des plasmons de surface délocalisés interdit tout couplage direct entre le plasmon et une onde propagative. Pour exciter ces plasmons avec une source lumineuse externe, il est nécessaire de "rallonger" le vecteur d'onde du photon incident d'une valeur Δk . Cela peut se faire de différentes manière : par couplage en réflexion totale, par un réseau de diffraction ou encore par des rugosités de surface.

Les plasmons de surface localisés (en anglais *localized surface plasmons*) sont des oscillations du nuage électronique localisées sur l'ensemble d'une particule métallique (comme illustré sur la figure 4.3). La résonance est due à une singularité de la polarisabilité de la particule. Les plasmons localisés peuvent être vus comme les modes propres de la densité de charge à la surface de la structure métallique. Pour des petites particules, le plasmon est décrit par un mode propre dipolaire, généralement décrit par un modèle quasi-statique. En revanche, lorsque la taille de la particule augmente, il faut prendre en compte les modes propres d'ordres supérieurs pour décrire correctement le

plasmon de surface. Pour de très grosses particules, il faut faire intervenir un très grand nombre de modes propres, ce qui rend la description délicate. Par ailleurs, plus la particule est grande plus les effets de retard sont importants, ce qui a pour conséquence une diminution de l'intensité de la résonance de plasmon.

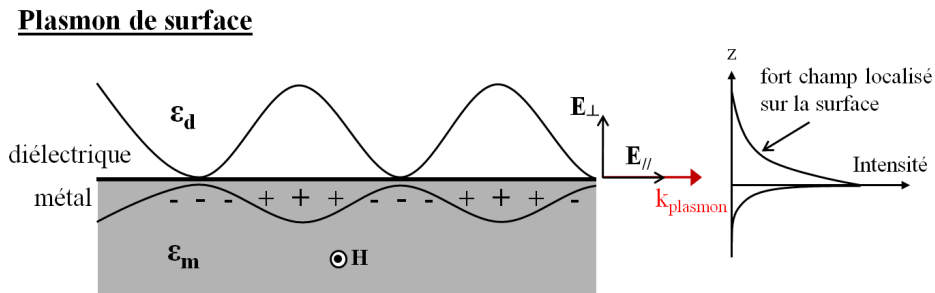


FIGURE 4.2 – Représentation schématique des oscillations de charges de conduction d'un plasmon de surface délocalisé excité à l'interface métal-diélectrique. La courbe rapportée à droite du schéma représente la décroissance exponentielle du plasmon-polariton de chaque coté de l'interface.

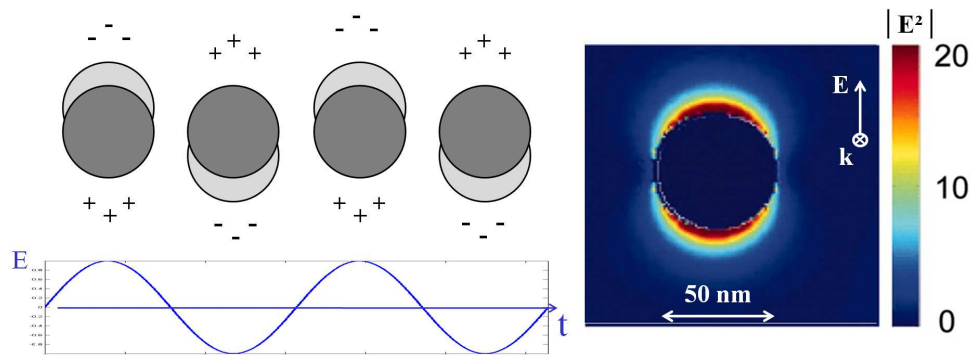


FIGURE 4.3 – Représentation schématique des oscillations de charges de conduction d'un plasmon localisé sur une nano-particule sphérique. A droite, simulation numérique par la méthode DDA (discrete dipole approximation) d'un plasmon localisé sur une particule d'Ag ($R=50$ nm) excité à la résonance. Image extraite de [4]

4.2 Études d'échantillons présentant des exaltations de champ

4.2.1 Cas d'un nœud papillon

Description de la structure

Le premier échantillon étudié est une structure lithographiée en forme de nœud papillon, composée de deux triangles isocèles en vis-à-vis (cet échantillon a été réalisé par lithographie électronique par Vincent Derycke au CEA Saclay, voir figure 4.4). La base et la hauteur de chacun des triangles mesurent $5 \mu\text{m}$ et ils sont séparés d'environ 200 nm . L'épaisseur d'or est de 40 nm . Compte tenu des dimensions de la structure, il est peu probable de voir des exaltations de champ par plasmons localisés. Par contre, la forme triangulaire est tout à fait adaptée à l'observation d'un effet de pointe au sommet des triangles.

L'épaisseur de l'échantillon (substrat de verre d'épaisseur $e \sim 1 \text{ mm}$) ne permet pas d'utiliser l'objectif de microscope $\times 100$ dont la distance de travail est limitée à $170 \mu\text{m}$. L'étude de cet échantillon a donc été réalisée avec l'objectif $\times 40$.

Images GSH en polarisation s et p de la structure

Les images GSH sont réalisées avec une pointe en or, fabriquée par voie électrochimique, immergée dans une solution de DBANA à saturation dans le phényloctane. La pointe a un rayon de courbure de l'ordre de 100 nm . Les positionnements de l'échantillon, du laser et de la pointe ont été réalisés selon le mode opératoire présenté dans le chapitre précédent.

Une fois la pointe alignée au dessus du laser, on a vérifié que le signal mesuré dépendait bien de la tension appliquée. Pour une distance pointe-échantillon de 800 nm et pour un champ électrique statique de $50 \text{ V}/\mu\text{m}$, le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 6. En l'absence de champ électrique statique, le signal mesuré est en moyenne de 100 coups/s (en dehors de la structure métallique). Ce niveau de bruit est attribué d'une part au bruit d'obscurité qui est de l'ordre de 20 à 30 coups/s et d'autre part aux signaux parasites de GSH de surface et de photoluminescence de l'or (plus de détails sont donnés dans l'annexe A).

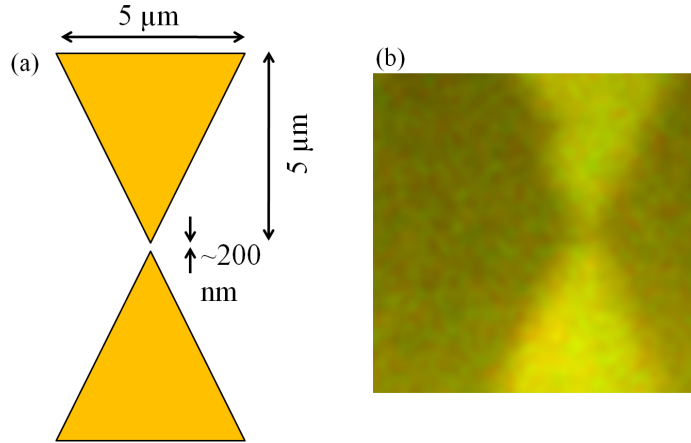


FIGURE 4.4 – (a) Représentation schématique de la structure “nœud papillon” lithographiée sur lame de verre (épaisseur = 1 mm) recouverte d’ITO et d’une couche d’accroche en chrome. La structure est composée de deux triangles isocèles en or (épaisseur=40 nm), de 5 μm de hauteur et de base, séparés par un intervalle d’environ 200 nm (non vérifié expérimentalement). (b) Visualisation en lumière blanche de la zone étudiée en GSH. La résolution optique est insuffisante pour analyser correctement l’intervalle entre les triangles.

Afin de mettre en évidence la présence d’une éventuelle exaltation du signal GSH par effet de pointe entre les triangles, on a enregistré l’image en second harmonique de l’échantillon pour deux polarisations différentes : l’une dirigée perpendiculairement à l’axe du nœud papillon et l’autre selon l’axe du nœud papillon (voir figure 4.5 (a) et (b)).

Exaltation du signal au centre du nœud papillon

Tout d’abord, on remarque sur les images (c) et (d) de la figure 4.5 que, comme pour le réseau de plots carrés présenté dans le chapitre précédent, la structure lithographiée apparaît en sombre, et cela quelle que soit la polarisation incidente. Ici aussi, on l’explique par l’absorption du faisceau à ω et du signal à 2ω dans l’épaisseur d’or de la structure lithographiée.

Intéressons nous plus particulièrement au signal dans l’intervalle entre les triangles. Dans le cas d’une polarisation incidente perpendiculaire à l’axe du nœud papillon (Figure 4.5(c)), l’intervalle entre les triangles apparaît sombre.

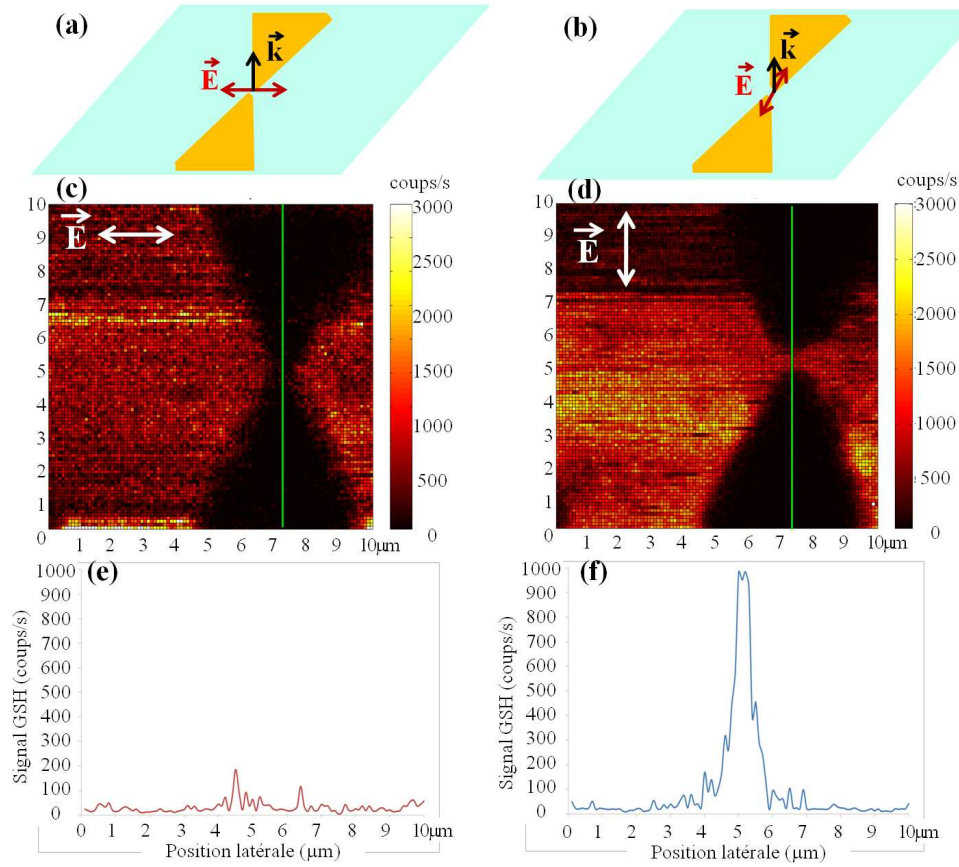


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de la structure éclairée en polarisation (a) perpendiculaire et (b) parallèle à l’axe du nœud papillon. Images GSH du nœud papillon éclairé en polarisation (c) perpendiculaire et (d) parallèle à son axe ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $U = 30\text{V}$, $z = 600 \text{ nm}$, $P_\omega = 2,5 \text{ GW/cm}^2$); Profil du signal GSH le long de l’axe du nœud papillon (ligne verte) pour les polarisations perpendiculaire (e) et parallèle (f).

En moyenne le niveau de signal enregistré dans l’intervalle entre les deux triangles est de 100 coups/s. Il est inférieur au signal en dehors de la structure (400 coups/s en moyenne). Il est difficile d’évaluer l’origine exact de cette diminution car on ne connaît pas les caractéristiques géométriques de l’extrémité des triangles, mais elle est très certainement liée à l’occultation d’une partie du volume sondé par les extrémités de la structure (effet d’ombrage). En soustrayant le bruit d’obscurité d’environ 30 coups/s, on obtient un rapport l’intensité de GSH dû à l’effet d’ombrage de $370/70 \simeq 5$.

Si on étudie maintenant l'image GSH obtenue avec une polarisation dans l'axe du nœud papillon, on s'aperçoit que l'intervalle entre les triangles présente un fort signal de GSH. Le niveau de signal est proche de 1000 coups/s (Figure 4.5(d)), du même ordre de grandeur que le signal environnant la structure, alors qu'on aurait pu s'attendre, comme dans le cas précédent, à une diminution du signal d'un facteur 5. Pour une polarisation dans l'axe du nœud papillon, le signal de GSH dans l'intervalle entre les triangles est donc amplifié d'un facteur 5 (par rapport à l'excitation en polarisation perpendiculaire). Étant données la forme de l'objet et l'orientation de la polarisation, l'une des explications possibles de l'augmentation de signal constatée est l'existence d'une exaltation de champ aux extrémités des triangles. Au vu des rapports des signaux mesurés, l'exaltation sur le volume sondé serait alors de 5 (en intensité).

Cette exaltation du signal est une exaltation moyenne, c'est à dire l'exaltation locale du champ proche du triangle moyennée sur tout le volume sondé. On a essayé d'estimer l'ordre de grandeur du facteur d'exaltation locale en considérant le rapport entre le volume sondé et le volume sur lequel est localisée l'exaltation (appelé par la suite le "volume exalté"). En première approximation le volume sondé est un cylindre dont la hauteur est la distance pointe-échantillon et le diamètre celui de la sonde locale constituée par l'orientation des molécules. Ce paramètre étant difficile à évaluer et étant donné la grande distance pointe-échantillon ($z=600$ nm), on a choisi de considérer pour ce calcul, la taille du waist du faisceau, soit $1 \mu\text{m}$ dans le cas de l'objectif $\times 40$.

Pour le calcul du volume exalté, on assimile chaque extrémité des triangles à un demi-cercle de 100 nm de rayon comme illustré figure 4.6 et on considère que l'exaltation s'étend sur 20 nm au delà de la structure (estimation faite d'après la simulation numérique présentée figure 4.7). Ainsi, on obtient un rapport volume exalté / volume sondé de $1,2 \cdot 10^{-3}$. Compte tenu de l'amplification d'un facteur 5 du signal mesuré, on en déduit un facteur d'exaltation locale I_w à l'extrémité des triangles de 10^3 environ. Ces calculs, très approximatifs, donnent néanmoins un résultat cohérent avec les facteurs d'exaltation évalués par simulation numérique sur des pointes de 100 nm de rayon de courbure éclairées à $\lambda=800$ nm (Figure 4.7). La pointe étant très haute au dessus de l'échantillon, il n'y a pas lieu de considérer ici les effets d'exaltations à l'extrémité de la pointe elle-même.

Pour être plus précis dans ce calcul, il serait nécessaire d’avoir une véritable caractérisation de l’extrémité des triangles, par exemple en microscopie électronique ainsi qu’une image GSH du nœud papillon réalisée sans champ appliqué afin de connaître le niveau de bruit partout sur l’échantillon. Malheureusement, l’échantillon a été dégradé au cours de l’expérience et par conséquent aucune expérience complémentaire n’a pu être faite.

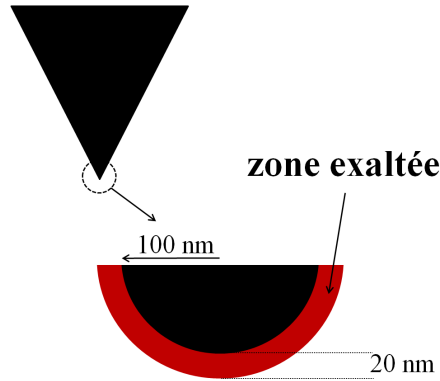


FIGURE 4.6 – *Schéma de la localisation du volume exalté à l’extrémité d’un triangle, assimilé à une demi-sphère de 100 nm.*

On a vu que les exaltations de champ ont différentes origines : l’effet de pointe géométrique et les plasmons. Compte tenu de la taille de l’objet (par rapport à la longueur d’onde d’excitation) et de sa géométrie, le processus d’exaltation le plus probable sur ces triangles d’or est l’effet de pointe.

De nombreuses études [5–11] ont été menées sur des structures en forme de nœud papillon mais de dimensions beaucoup plus faibles (généralement < 200 nm). L’exaltation observée lorsque la polarisation est dans l’axe du nœud papillon est alors attribuée à la fois à un effet de pointe géométrique et à un effet plasmonique. Certaines études rapportent également une amplification de l’exaltation lorsque les deux triangles sont très proches l’un de l’autre. Ce phénomène de couplage apparait lorsque les champs proches de chacun des triangles se superposent. Il en résulte une intensification de l’exaltation ainsi qu’une plus forte localisation. Ce phénomène de couplage est observé pour des distances entre particules inférieures à 100 nm. Dans notre cas, les deux triangles sont trop éloignés (200 nm) pour que l’on puisse observer un couplage efficace.

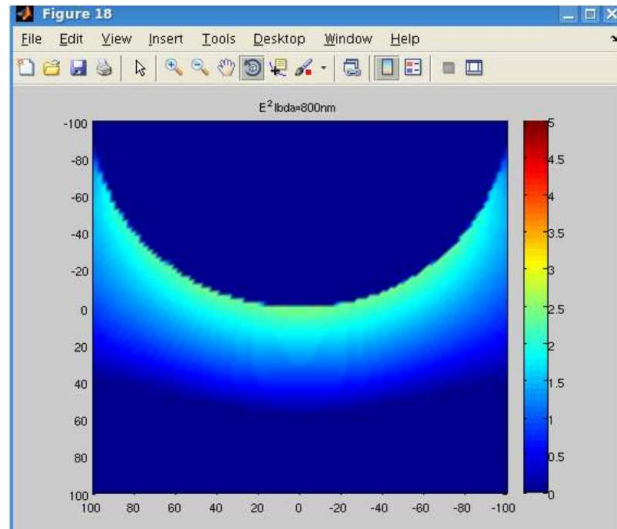


FIGURE 4.7 – Simulation numérique par la méthode BEM de l'exaltation de champ au bout d'une pointe de 100 nm de rayon de courbure, éclairée à 800 nm avec une polarisation parallèle à l'axe de la pointe. L'intensité autour de la pointe est codée en fausses couleurs selon l'échelle logarithmique située à droite de l'image. L'exaltation moyenne est de l'ordre 10^2 . Cette simulation numérique a été réalisée par Salim Boutami du CEA LETI à Grenoble.

4.2.2 Cas de nano-fils d'or lithographiés

Description de la structure

Afin de poursuivre les études précédemment décrites, on a étudié un second échantillon composé de deux structures présentant un fort rapport d'aspect et qui sont donc susceptibles de présenter des exaltations de champ par effet de pointe. Il s'agit de deux nano-fils d'or lithographiés sur une surface d'ITO. Ces fils ont tous les deux des largeurs nanométriques (65 nm et 120 nm respectivement) et des longueurs micrométriques (15 μm et 20 μm respectivement), comme illustré sur la figure 4.8). Compte tenu des dimensions latérales nanométriques des fils, il est également possible d'observer des effets de plasmon de surface.

Comme pour l'échantillon précédent, étant donnée l'épaisseur de l'échantillon (substrat de verre d'épaisseur $e=1$ mm), on a dû utiliser l'objectif $\times 40$ pour réaliser l'image en GSH de l'échantillon.

Cet échantillon a été réalisé par Sergei Kostcheev au laboratoire LNIO de l'Université Technologique de Troyes.

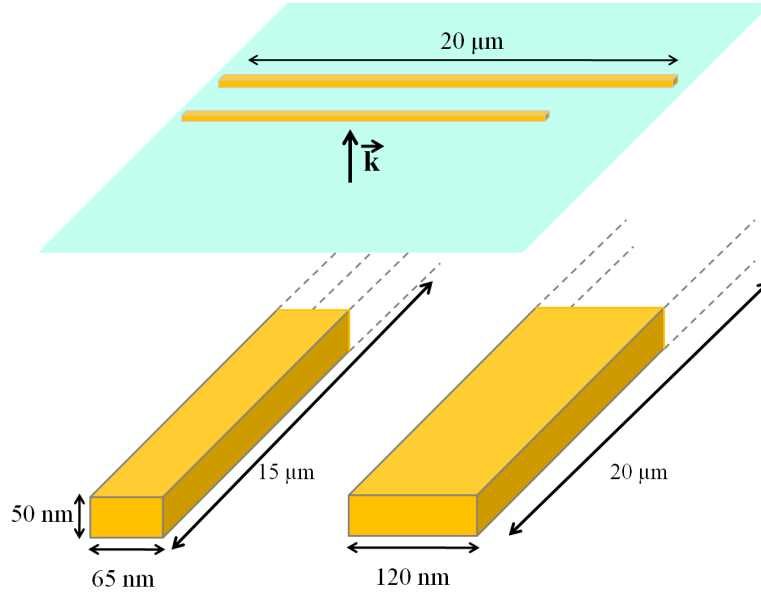


FIGURE 4.8 – (a) Représentation schématique des nano-fils lithographiés sur une lame de verre ($e=1\text{ mm}$) recouverte d'ITO et d'une couche d'accroche en chrome. La structure est composée de deux fils en or (d'épaisseur 50 nm) : le premier mesure $65\text{ nm}\times 15\text{ }\mu\text{m}$, le second $120\text{ nm}\times 20\text{ }\mu\text{m}$.

Images GSH en polarisation s et p de la structure

Comme pour l'échantillon précédent, ces nano-fils sont étudiés avec notre expérience de génération de second harmonique localisée sous une pointe. Pour le fil de 65 nm , la pointe utilisée est une pointe électrochimique en or, dont le rayon de courbure avant utilisation est de 70 nm . Pour le fil de 120 nm , la même pointe n'a pas pu être utilisée (dégradation de l'état de la pointe). Une autre pointe a été utilisée, avec un rayon de courbure quasi-identique de l'ordre de 50 nm . Dans les deux cas, les expériences d'imagerie ont été réalisées avec des pointes immergées dans une solution de DBANA à saturation.

Les réglages ont été faits selon le même protocole que précédemment. Sur la première pointe, le signal sans tension est d'environ 40 coups/s . Pour une distance pointe-échantillon de 800 nm et un champ électrique statique de

50 V/ μm , le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 10. Pour la seconde pointe, sans tension, le signal est de 20 coups/s. Pour une distance pointe-échantillon de 800 nm et un champ électrique statique de 50 V/ μm , le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 12. Le signal mesuré correspond donc bien à la génération de second harmonique des molécules orientées sous la pointe.

La stabilité de la position verticale de la pointe ne permet pas pour le moment de réaliser des balayages de l'échantillon à grande échelle. Les nano-fils qui font 15 et 20 μm de long n'ont pas pu être imagés entièrement. Seule une extrémité de chacun des nano-fils est imagée sur une zone de 4 \times 4 μm^2 . Pour chaque fil, deux images sont enregistrées dans deux polarisations différentes, une selon l'axe des nano-fils, l'autre perpendiculairement aux nano-fils.

Exaltation du signal sur le fil

Quelle que soit la largeur du nano-fil, on observe les mêmes comportements en polarisation. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire à l'axe du fil, on obtient un contraste négatif : le signal au dessus du fil est inférieur au signal mesuré en dehors du fil. Ce contraste s'explique, comme dans le cas des plots carrés et du nœud papillon par l'effet d'ombrage dû à l'absorption par le nano-fil à la fois du faisceau à ω et du signal à 2ω . Pour les deux fils, la largeur apparente du fil sur l'image est de 7 pixels, soit environ 500 nm. Compte tenu de la faible largeur des fils, on peut estimer que la taille de la sonde est de l'ordre de 500 nm.

Sur les images 4.9(a) et (c), on mesure un rapport d'intensité entre le signal GSH au dessus du nano-fil et en dehors du nano-fil. On obtient, pour le fil de 65 nm (respectivement 120 nm) un rapport d'intensité de 200/300=0,66 (respectivement 100/200=0,5). On peut essayer d'expliquer cette baisse de signal par les effets d'ombrage du faisceau incident par les nano-fils. Le fil de 65 nm (respectivement 120 nm) masque environ 16% (respectivement 30%) de la surface sondée. Le signal GSH étant proportionnel au carré de la surface éclairée (on travaille toujours à hauteur constante), on s'attend à un rapport d'intensité GSH du à l'effet d'ombrage de $(1 - 0,16)^2 = 0,7$ (respectivement $(1 - 0,3)^2 = 0,49$), valeurs qui sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement. Cette diminution du signal peut donc s'expliquer entièrement par l'effet d'ombrage du nano-fil qui absorbe une grande partie du faisceau laser incident.

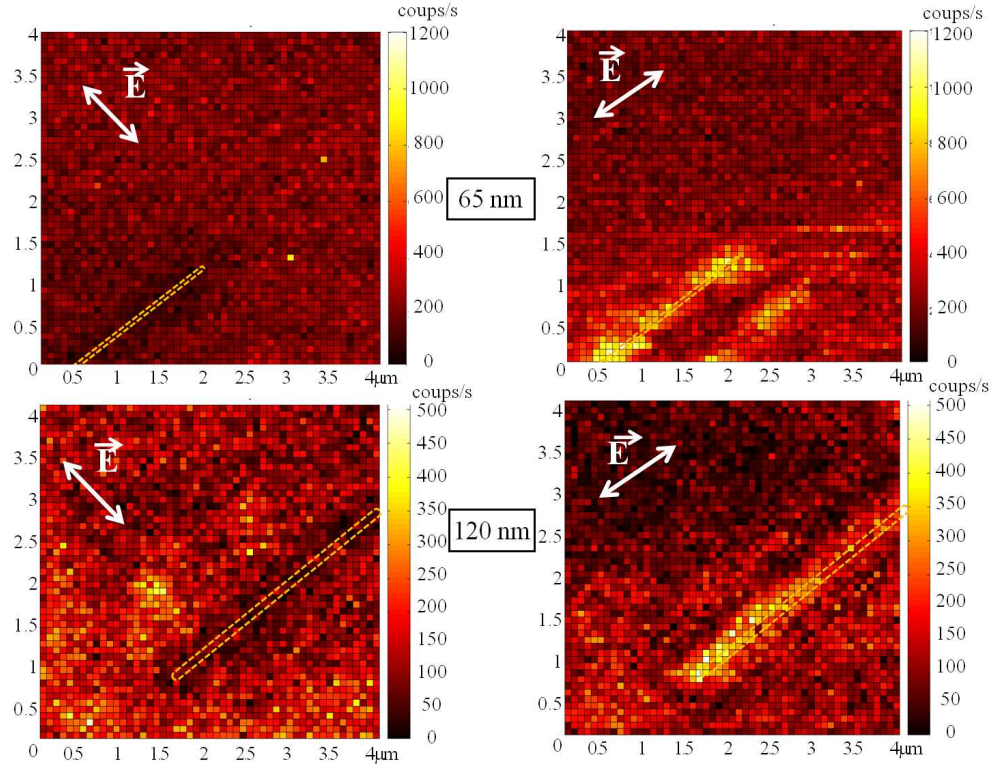


FIGURE 4.9 – Images GSH des nano-fils éclairés en polarisation perpendiculaire (a) et (c) et parallèle (b) et (d) à l’axe du fil; les images (a) et (b) correspondent au nano-fil de 65 nm de largeur ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, $U = 30\text{V}$, $z = 800 \text{ nm}$, $P_\omega = 1 \text{ GW/cm}^2$); les images (c) et (d) correspondent au nano-fil de 120 nm de largeur ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$, $U = 40\text{V}$, $z = 450 \text{ nm}$, $P_\omega = 1 \text{ GW/cm}^2$).

Si maintenant on étudie les images GSH obtenues avec une polarisation incidente parallèle à l’axe des fils, on observe que le contraste s’inverse : le signal au dessus des fils est fortement exalté, on obtient en moyenne 3 fois plus de signal que sur le reste de l’image. Par rapport à la polarisation perpendiculaire, l’augmentation du signal GSH sur le nano-fil est de $3 \times 1 / 0.66 = 4,5$ pour le fil de 65 nm et $3 \times 1 / 0,5 = 6$ pour le fil de 120 nm. On a donc une exaltation moyenne du signal assez limitée, notamment du au fait que la part de volume exalté est très faible par rapport au volume total sondé. Comme précédemment dans la cas de la structure en nœud papillon, on a essayé d’évaluer l’exaltation locale sur le nano-fil à partir de l’exaltation moyenne mesurée. Pour cela, on considère que l’extension spatiale de l’exaltation ne dépasse pas une épaisseur

de 20 nm, comme illustré sur la figure 4.10. Le “volume exalté” s’écrit alors $V_{\text{exalté}}=500 \text{ nm} \times 65 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$. Si l’on tient compte du rapport volume exalté / volume sondé et de l’exaltation moyenne constatée, on en déduit une exaltation locale du champ au dessus du nano-fil de l’ordre de 3.10^2 .

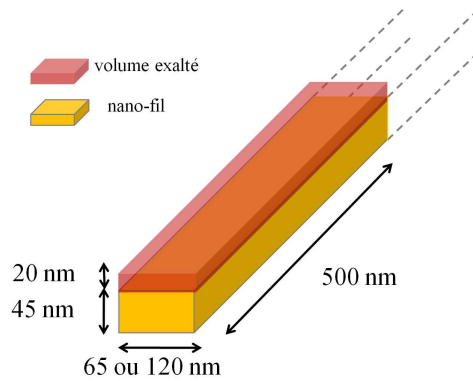


FIGURE 4.10 – Schéma de la localisation du “volume exalté” au dessus du nano-fil d’or. On suppose que l’extension de l’exaltation est de 20 nm au dessus du nano-fil.

On remarque aussi que le signal en dehors des nano-fils est différent selon la polarisation. Différentes hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer ces effets : l’état de surface de l’échantillon, ou encore une modification de la pointe au cours de l’expérience.

Deux autres remarques peuvent être faites à l’observation des images 4.9(b) et (d). La première est la présence, sur les deux images, d’une frange sombre qui entoure le fil. L’origine de cet effet n’a pas encore été déterminé même si on suppose qu’il pourrait être lié à l’état de surface de l’échantillon. L’autre remarque concerne l’image du nano-fil de 65 nm : on observe une image fantôme à droite du nano-fil, sans doute due à un effet de double pointe.

Ces images montrent que le signal de GSH est fortement exalté lorsque la polarisation est selon l’axe des nano-fils. Comme pour le nœud papillon, cette exaltation peut être due à un effet de pointe causé par la forte courbure de l’extrémité du fil, mais également à des excitations de plasmons. En effet, de part les dimensions transverses nanométriques des nano-fils, il est possible d’exciter des plasmons localisés, et compte tenu des dimensions longitudinales micrométriques, on peut observer également la propagation de plasmons délocalisés.

Pour mieux comprendre l'origine des effets observés, on a comparé nos images à des études en photo-émission d'électrons PEEM (en anglais photo-emission electron microscopy) réalisées sur des structures similaires . En première approximation, la microscopie PEEM permet d'imager la densité locale d'électrons à la surface de l'objet, avec une résolution nanométrique. C'est donc une technique parfaitement adaptée à l'étude des plasmons de surface sur des nano-objets. Les images présentées ici ont été réalisées au sein du laboratoire par Ludovic Douillard.

L'image 4.11 illustre l'importance de la direction de polarisation sur l'apparition d'exaltation de champ sur des nano-fils d'or. Cette image est réalisée sur un échantillon comportant une rosace de nano-fils d'or de $4\ \mu\text{m}$ de long et $45\ \text{nm}$ de large répartis régulièrement tous les 15° . Les nano-fils de cet échantillon ont des caractéristiques très proches de celles des nano-fils étudiés en GSH. Cet échantillon a également été réalisé au LNIO (UTT) par Sergei Kostcheev.

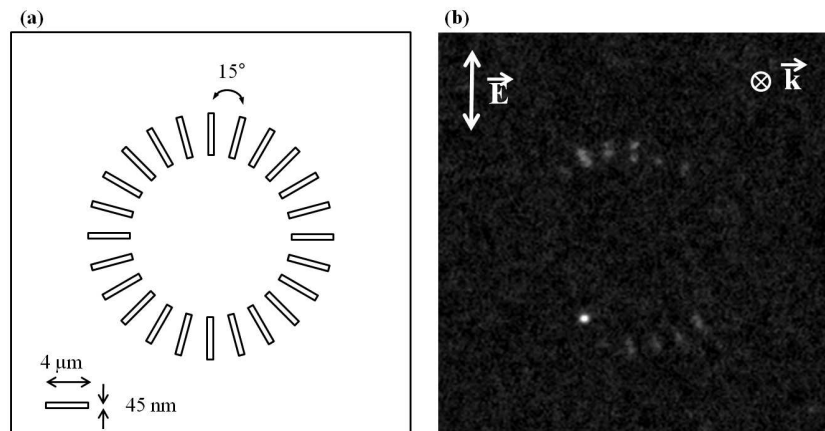


FIGURE 4.11 – (a) Schéma de la rosace de nano-fils d'or de dimensions $45\ \text{nm} \times 4\ \mu\text{m}$, étudié en PEEM; (b) image PEEM obtenue en incidence normale, avec une polarisation dans la direction verticale (par rapport à l'image). Seuls les nano-fils orientés verticalement apparaissent brillants.

L'image PEEM est obtenue en incidence normale avec une polarisation verticale sur l'image. On voit très bien que seuls les nano-fils orientés dans l'axe de la polarisation incidente présentent un signal PEEM intense, ce qui signifie que l'on a bien des exaltations de champ optique sur ces fils. D'autre part, comme sur nos images en GSH, les nano-fils orientés perpendiculairement

à la polarisation ne présentent aucune exaltation et ne sont donc pas visibles sur l'image PEEM. Cette forte dépendance en polarisation laisse à penser que l'exaltation de champ est plutôt liée à un effet de pointe aux extrémités des nano-fils.

Dans le cas du nano-fil de 120 nm, l'exaltation du signal est maximale à l'extrémité du fil et décroît ensuite le long de l'axe du fil (Figure 4.9). La distance d'atténuation de l'exaltation est d'environ $2 \mu\text{m}$, ce qui est cohérent avec la distance d'atténuation d'un plasmon de surface délocalisé qui serait excité à l'extrémité du fil. Il faut cependant rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats : la résolution de l'image n'est pas suffisante pour discerner correctement la forme de l'exaltation de champ. De plus, le contraste autour du nano-fil n'est pas constant sur toute l'image, ce qui peut être le signe d'une modification de la pointe ou de l'échantillon au cours de l'acquisition de l'image.

Dans le cas du fil de 65 nm, l'exaltation de champ semble beaucoup moins régulière sur la partie imagée du fil. Le long du fil, on ne retrouve la décroissance observé sur l'autre fil mais on observe trois surintensités. Une explication possible de ces surintensités serait la présence de rugosité à la surface de l'objet qui amplifieraient ou au contraire atténueraient l'exaltation. On retrouve d'ailleurs ce type de surintensités sur des images PEEM effectuées sur un fil identique à celui imagé en GSH (Figure 4.12). Ces surintensités sont attribuées à des plasmons excités le long du fil par les rugosités de surface. En effet les études PEEM montrent que la position des pics ne varie pas avec la longueur d'onde d'excitation.

Il est délicat de faire un rapprochement direct entre les images de la figure 4.12 car elles ne sont pas obtenues dans les mêmes conditions. Pour les images GSH, le vecteur d'onde est perpendiculaire à l'échantillon, alors que les images PEEM sont réalisées à une incidence rasante de 73° avec une composante du vecteur d'onde parallèle au fil. De plus la résolution du PEEM ($\sim 20 \text{ nm}$) est supérieure à celle de notre microscope, ce qui lui permet de résoudre les différentes surintensités.

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus par ces deux techniques très différentes, semblent cohérents. Ces expériences indiquent la présence d'exaltations très locales du champ électromagnétique sur ces nano-fils d'or.

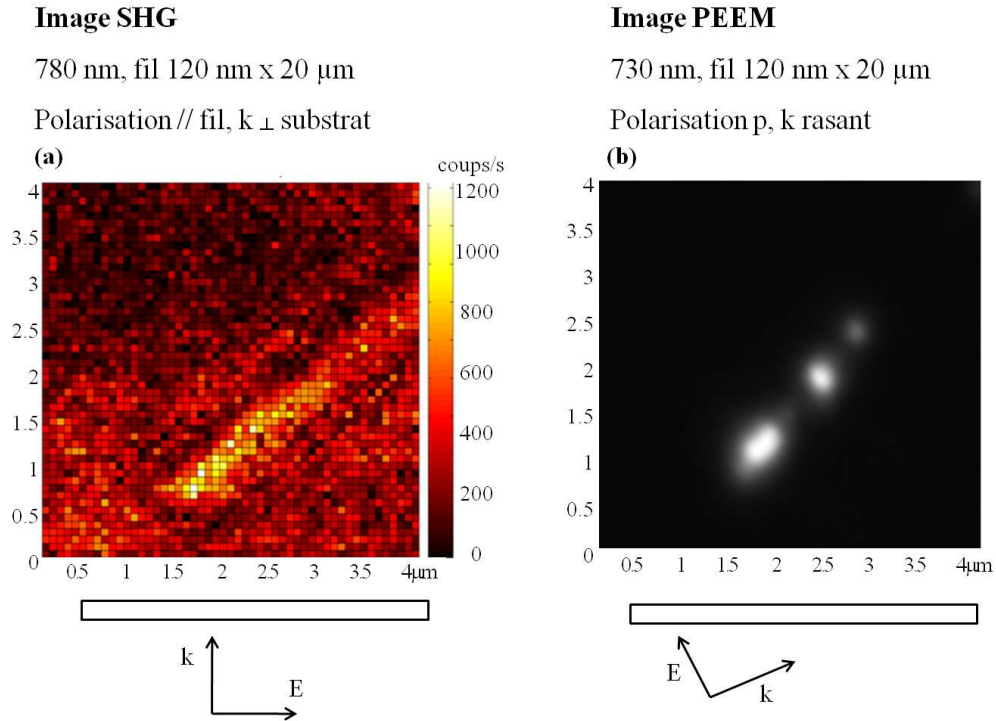


FIGURE 4.12 – (a) image GSH obtenue sur le nano-fil d’or de 65 nm de large (zoom de l’image 4.9(d)) en incidence normale et pour une polarisation parallèle au fil; (b) image PEEM obtenue sur le même fil mais en incidence rasante (73°) et en polarisation p.

Au final, il est difficile de conclure quant à la nature exacte des exaltations de champ observées. Il s’agit très certainement d’une combinaison de plusieurs phénomènes donnant lieu à une exaltation locale du champ : effet de pointe et plasmons de surface localisés ou délocalisés. En pratique ces effets sont difficilement dissociables.

4.3 Localisation d'une exaltation de champ en bout de pointe

4.3.1 Amplification du signal de la sonde active

On vient de voir, sur l'étude de ces deux échantillons, que des exaltations de champ intenses et locales peuvent apparaître sur des structures métalliques présentant des dimensions nanométriques et/ou un fort rapport d'aspect. Ces exaltations de champ sont donc très intéressantes dans le contexte des sondes actives pour amplifier l'émission de la sonde.

Pour optimiser notre technique de microscopie à sonde active en utilisant de tels effets, il est nécessaire que l'amplification du signal soit indépendante de l'échantillon. Il faut pour cela que l'exaltation soit localisée non pas sur l'échantillon comme dans les exemples présentés mais à l'extrémité de la pointe.

Comme discuté précédemment, ces exaltations de champ ont deux origines principales : l'effet de pointe et les résonances de plasmons de surface. Intéressons nous à ces deux effets et à la manière dont ils peuvent être obtenus à l'extrémité d'une pointe métallique :

- Par définition, l'effet de pointe est parfaitement adapté à l'obtention d'une exaltation de champ à l'extrémité de la pointe utilisée pour l'orientation des molécules. Outre le fait que la pointe doit être fine, on a vu par ailleurs, au début de ce chapitre, que la condition nécessaire à cette exaltation est l'existence d'une composante de polarisation le long de l'axe de la pointe ;
- En revanche, la grande taille de la pointe en fait un objet assez peu adapté à l'excitation de plasmons de surface. De plus, comme on l'a vu (section 4.1.2), on ne peut pas coupler directement la lumière incidente avec le plasmon, il faut réaliser un transfert de moment. On reviendra sur ce point ultérieurement.

Pour amplifier le signal de GSH de la sonde active, on a fait le choix de privilégier un effet de pointe intense. Pour cela il est nécessaire d'éclairer la pointe avec une composante de polarisation selon l'axe de la pointe, la plus intense possible. Ce choix se justifie pour plusieurs raisons : d'abord l'effet de pointe est plus facile à obtenir, d'autre part l'utilisation d'une polarisation parallèle à l'axe de la pointe permet d'amplifier le signal de GSH en jouant sur

les propriétés non linéaires des molécules orientées. On a vu dans le chapitre 2, dans l'expression de la susceptibilité diélectrique $\chi^{(2)}$ liée à la technique d'EFISHG (équation 2.13, page 51), que l'amplitude de la réponse non-linéaire des molécules orientées est 3 fois plus grande lorsque la polarisation est parallèle au champ électrique statique que lorsqu'elle est orthogonale. L'axe de la pointe étant aussi l'axe d'orientation des molécules, on gagne ainsi presque un ordre de grandeur ($3^2 = 9$) sur le signal GSH en travaillant avec une polarisation parallèle à la pointe, et cela indépendamment d'une éventuelle exaltation de champ.

Il y a également un autre facteur susceptible d'amplifier le signal de sonde et qui est étroitement lié à l'exaltation de champ par effet de pointe : il s'agit de l'effet de pointe électrostatique. Comme on l'a vu précédemment, il s'agit d'une accumulation de charges à l'extrémité d'une pointe métallique, qui se traduit par un resserrement des lignes de champ et donc à une intensification du champ électrique statique à l'extrémité de la pointe. Cet effet de pointe électrostatique permet de localiser fortement le signal d'EFISHG à l'apex de la pointe, justement là où le champ électromagnétique sera amplifié par effet de pointe "dynamique". Notons que cet effet de pointe électrostatique est lui indépendant de la polarisation du faisceau incident, il dépend essentiellement de la géométrie de la pointe.

On peut noter qu'il existe d'autres méthodes que l'effet de pointe qui permettent d'obtenir des exaltations de champ localisées à l'extrémité d'une pointe. Ces techniques sont généralement basées sur les résonances de plasmons de surface. On peut par exemple exalter le champ au bout d'une pointe en excitant un plasmon localisé sur une nanoparticule (ou plusieurs) accrochée à l'extrémité de la pointe [12, 13]. Pour que le plasmon puisse être excité, il est nécessaire que la particule ne soit pas électriquement reliée à la pointe. Cette technique est donc généralement réalisée avec des pointes diélectriques au bout desquelles il faut accrocher la nanoparticule. Or c'est cette étape d'accrochage que l'on souhaite éviter (discussions dans la section 1.4.3, page 36).

Des études théoriques et expérimentales [14–18] ont également été menées pour exciter un plasmon de surface délocalisé sur la pointe en utilisant un réseau gravé à la surface d'une pointe d'or pour coupler l'onde incidente avec le plasmon. Le plasmon se propage alors le long de la pointe jusqu'à son extrémité. En approchant de l'extrémité, le diamètre de la pointe devient plus petit que l'épaisseur de peau du métal, le champ ne peut plus rester à l'intérieur du

métal, ce qui a pour conséquence une très forte exaltation au bout de la pointe. Ce mécanisme est connu sous le nom de «superfocalisation de plasmon de surface». Cependant cette expérience est très délicate à mettre en œuvre, elle nécessite notamment l'utilisation d'un FIB (de l'anglais : focused ion beam) pour graver sur le corps de la pointe un réseau, qui doit être parfaitement adapté à la longueur d'onde et à l'incidence du faisceau laser.

4.3.2 Composante longitudinale en polarisation linéaire

On va donc s'intéresser à la manière d'obtenir une composante de polarisation le long de l'axe de la pointe. Cependant, travailler avec une telle polarisation est non trivial dans notre configuration expérimentale. En effet, notre montage est basé sur un microscope optique inversé, ce qui implique que le faisceau laser arrive à incidence normale sur la pointe. Le vecteur d'onde \vec{k} du champ incident est donc dirigé le long de l'axe de la pointe. L'équation de propagation de la lumière, dans la limite paraxiale, nous impose que le vecteur d'onde \vec{k} et le champ électrique \vec{E} soient orthogonaux. Il ne semble donc a priori pas possible, d'obtenir une polarisation dans l'axe de la pointe.

En pratique, lorsque l'on sort de l'approximation paraxiale (comme c'est le cas en limite de diffraction avec un objectif à forte ouverture numérique) et que l'on considère un faisceau laser gaussien très fortement focalisé, on peut montrer qu'il existe dans le plan focal des composantes de champ polarisées dans la direction de propagation du laser. Malheureusement, dans le cas d'un faisceau gaussien polarisé linéairement (Figure 4.13), cette composante longitudinale est très faible par rapport à la composante transverse (polarisée perpendiculairement à la pointe). De plus elle n'est pas centrée sur l'axe optique mais forme deux lobes diamétralement opposés dans la direction de la polarisation linéaire incidente. La composante transverse forme une tache circulaire, la tache d'Airy, qui est décrite par la fonction $J_1(X)/X$ de Bessel.

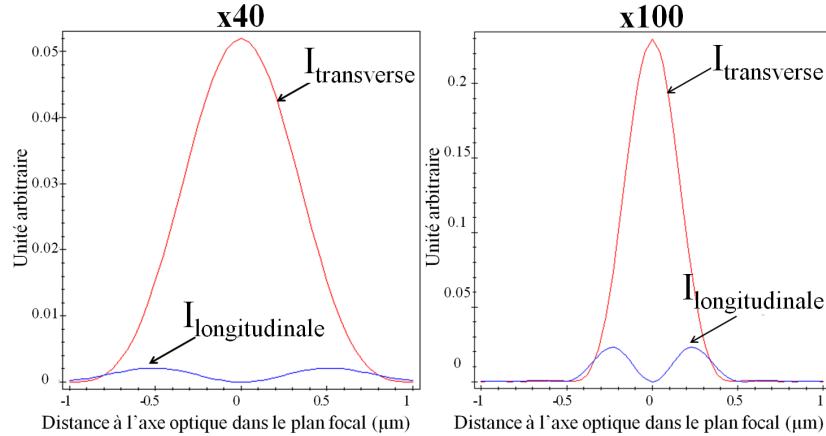


FIGURE 4.13 – Profils d'intensité dans le plan focal des composantes de polarisation transverse et longitudinale d'un faisceau gaussien, polarisé linéairement, focalisé par l'objectif $\times 40$ (à gauche) ou $\times 100$ (à droite). Le détail de ces calculs est donné dans l'annexe C).

4.3.3 Cas de la polarisation radiale

Pour amplifier cette composante longitudinale, des recherches ont été menées sur l'utilisation de différents modes laser. Notamment en 1991, dans un contexte très différent, Scully *et al.* [19] ont proposé l'idée d'utiliser un mode Hermite-Gaussien pour augmenter l'intensité de la composante de champ longitudinale.

La première réalisation expérimentale de cette idée dans le contexte de l'exaltation de champ en bout de pointe a été faite par Novotny *et al.* [20]. En focalisant fortement un faisceau Hermite Gaussien HG_{10} sur une pointe, les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir une composante longitudinale d'intensité équivalente à la composante transverse. Le faisceau Hermite Gaussien HG_{10} est généré à partir d'un faisceau de polarisation linéaire en utilisant une lame de phase composée de deux parties déphasées de π l'une par rapport à l'autre. La conversion de polarisation à travers la lame et lors de la focalisation peut être représentée schématiquement par la figure 4.14.

Quelques années après cette expérience, l'utilisation d'un faisceau polarisé radialement se développe pour remplacer le faisceau Hermite Gaussien HG_{10} [21]. Ce faisceau radial est la superposition de deux modes Hermite Gaussien le

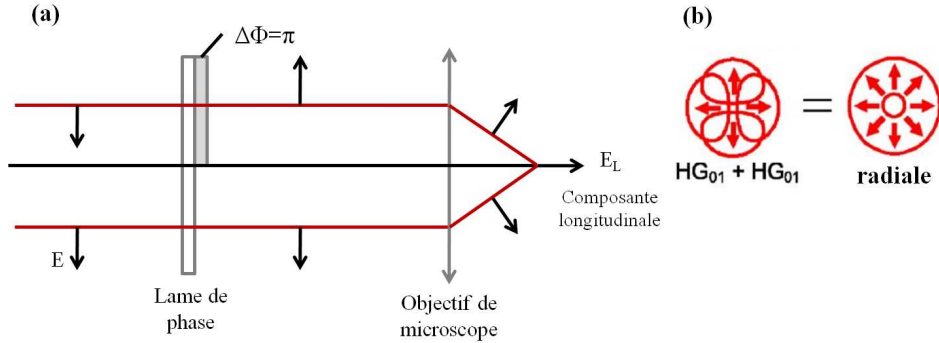


FIGURE 4.14 – (a) Représentation schématique du dispositif utilisé par Novotny et al. pour obtenir une composante de polarisation longitudinale dans le plan focal de l’objectif; (b) schéma de la répartition du champ électrique dans un faisceau de polarisation radiale, obtenu par la superposition des deux modes Hermite-Gaussien HG_{10} et HG_{01} .

HG_{10} et le HG_{01} [22] ce qui permet de conserver la symétrie axiale du faisceau et donc d’améliorer l’efficacité de la conversion en polarisation longitudinale dans le plan focal.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour générer le faisceau de polarisation radiale. Ainsi il peut être généré directement à l’intérieur de la cavité laser avec des méthodes interférométriques pour combiner les modes HG_{10} et HG_{01} [23]. Il est également possible de convertir un faisceau laser gaussien de polarisation linéaire en un faisceau de polarisation quasi-radiale, avec des assemblages de lames de phase comportant 4 (ou 8) cadrans permettant d’obtenir 4 (ou 8) lobes de polarisation diamétralement opposées (Figure 4.15). Un filtrage modal permet ensuite d’épurer le mode pour obtenir un faisceau parfaitement radial. Des taux de conversion (de “linéaire” à “radiale”) de plus de 60% ont été démontrés avec des lames 4 cadrans (80% avec des lames 8 cadrans) [24, 25].

Afin d’obtenir une polarisation radiale la plus symétrique possible, des lames de phase à base de cristaux liquides ont été développées [26]. Ces lames utilisent la capacité des cristaux liquides nématiques à faire tourner la polarisation de la lumière. En contrôlant spatialement l’orientation des molécules nématiques, on peut convertir une polarisation linéaire en une polarisation axiale, radiale ou azimutale avec une grande efficacité (99%) (Figure 4.16).

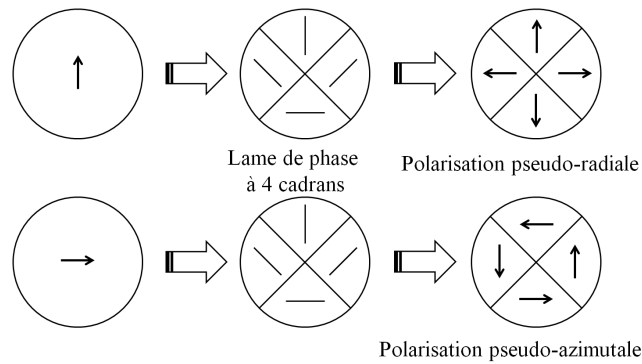


FIGURE 4.15 – *Conversion à travers une lame à 4 cadrans d’une polarisation linéaire en polarisation pseudo-radiale ou pseudo-azimutale (selon l’orientation de la polarisation incidente par rapport à l’axe de la lame).*

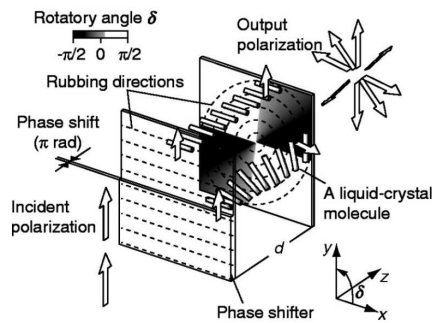


FIGURE 4.16 – *Schéma de la cellule à cristaux liquides nématiques développée par Miyaji et al. [26] pour convertir une polarisation linéaire en une polarisation axiale (radiale ou azimutale).*

Comme dans le cas du faisceau Hermite Gaussien utilisé par Novotny *et al.*, lorsque l’on focalise fortement un faisceau de polarisation radiale, une partie de l’onde est convertie en polarisation longitudinale dans le plan focal.

En écrivant les distributions de champ électromagnétique dans le plan focal pour des polarisations radiale ou azimutale, on peut calculer l’efficacité de conversion du champ en polarisation longitudinale. Les répartitions spatiales de l’intensité des composantes transverses et longitudinales pour les polarisations radiale et azimutale sont illustrées dans la figure 4.17. Le détail du calcul et des expressions utilisées pour tracer ces courbes sont dans l’annexe C.

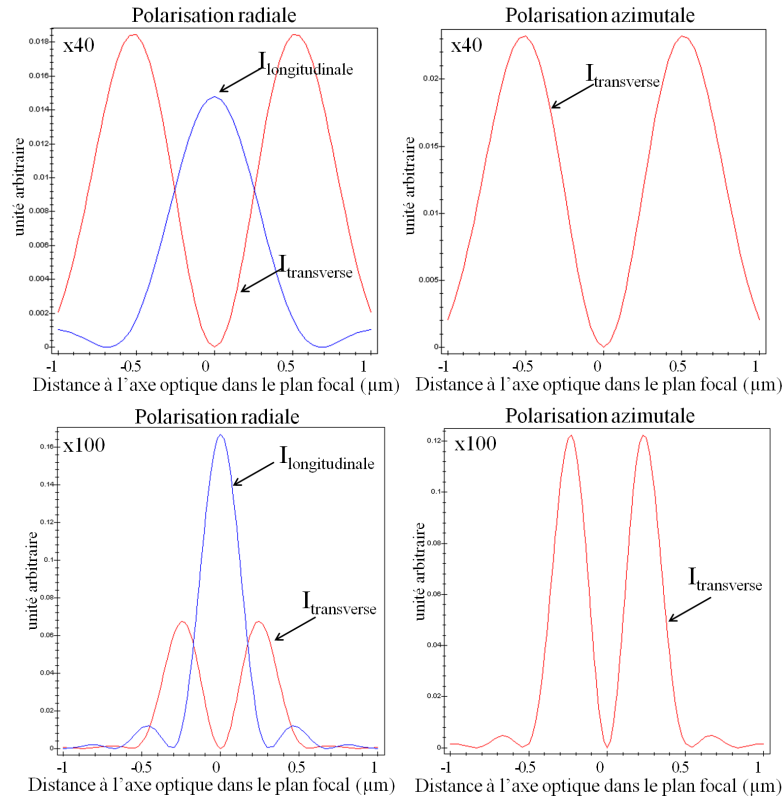


FIGURE 4.17 – *Profils d'intensité dans le plan focal des différentes composantes de polarisation d'un faisceau de polarisation radiale (à gauche) ou azimutale (à droite), focalisé par l'objectif $\times 40$ (en haut) ou $\times 100$ (en bas). Le détail de ces calculs est donné dans l'annexe C).*

Dans le cas d'une polarisation radiale, on obtient une composante de champ longitudinale plus intense que la composante transverse. Les répartitions spatiales des 2 composantes sont inversées par rapport au cas linéaire. La composante transverse est maintenant nulle sur l'axe optique et prend une forme de «donut» tandis que la composante longitudinale est circulaire et d'intensité maximale sur l'axe optique.

Le faisceau azimutal ne donne aucune composante longitudinale. La totalité de l'énergie reste en polarisation transverse avec la même répartition que dans le cas radial, c'est-à-dire avec un faisceau en forme de «donut».

En polarisation radiale, l'efficacité de la conversion dépend principalement de la focalisation du faisceau. On peut calculer cette efficacité en comparant

l'intensité maximale de la composante de polarisation longitudinale par rapport à l'intensité maximale de la composante transverse en fonction de l'ouverture numérique de la lentille utilisée (Figure 4.18).

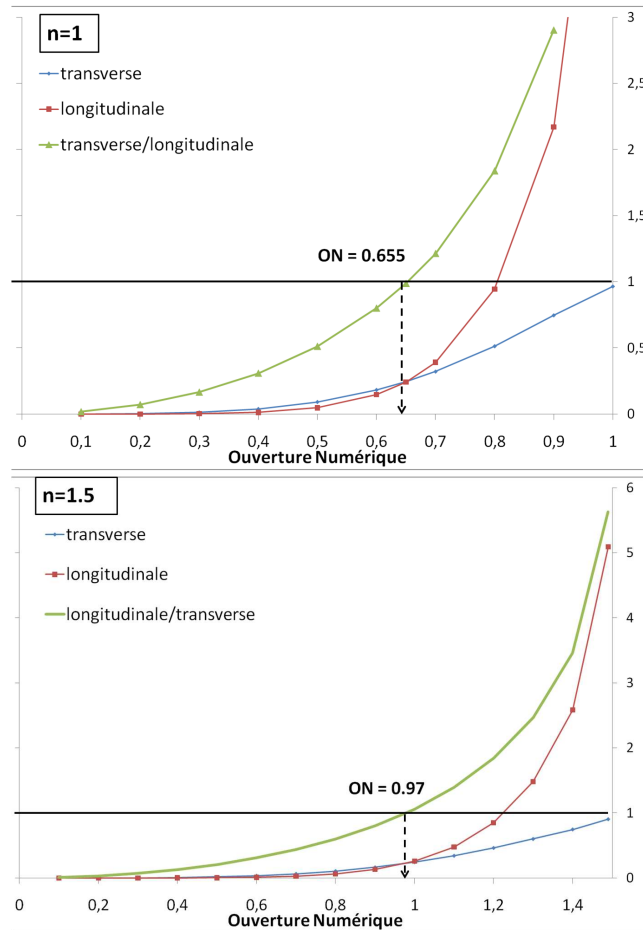


FIGURE 4.18 – *Évolution du maximum d'intensité (dans le plan focal) des composantes de champ transverse et longitudinale en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif dans le cas d'une polarisation incidente radiale, pour de l'objectif $\times 40$ (en haut) et pour l'objectif $\times 100$ (en bas).*

Pour des ouvertures faibles (inférieures à 0,6) la composante longitudinale du champ est négligeable et la polarisation reste globalement transverse. En revanche pour des ouvertures numériques supérieures à 0,97, la composante longitudinale devient majoritaire. En effet, plus la focalisation est forte, c'est-à-dire plus les angles d'incidence du faisceau sont grands, plus la conversion de la polarisation radiale en polarisation longitudinale est efficace.

Pour augmenter encore la part de polarisation longitudinale par rapport aux composantes transverses du champ, on peut utiliser des masques annulaires pour cacher le centre du faisceau et ainsi ne conserver que les angles d'incidence les plus grands lors de la focalisation. En effet on peut considérer que la partie centrale du faisceau "entre" dans le cadre de l'approximation paraxiale : ces rayons sont peu inclinés et par conséquent ne contribuent quasiment pas à la conversion en polarisation longitudinale. En revanche la partie extérieure du faisceau arrive dans le plan focal avec une incidence très grande (d'autant plus grande que l'ouverture de l'objectif est grande). Ce sont ces rayons qui se combinent pour former la composante de champ longitudinale. L'utilisation d'une pupille annulaire n'augmente pas l'intensité du champ longitudinal mais diminue celle du champ transverse. Il suffit alors d'augmenter l'intensité du laser pour augmenter l'énergie de la composante longitudinale sans augmenter la puissance moyenne incidente et donc sans risquer d'endommager les molécules.

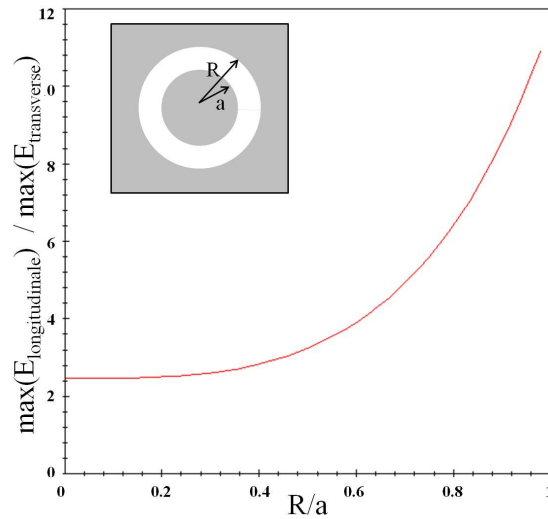


FIGURE 4.19 – *Évolution du rapport des maxima d'intensité des composantes de champ longitudinale et transverse en fonction de la taille du masque annulaire utilisé pour occulter le centre du faisceau.*

4.4 Caractérisation expérimentale du faisceau de polarisation radiale

4.4.1 Caractérisation en champ lointain

Pour obtenir un faisceau de polarisation radiale, on a utilisé une cellule à cristaux liquides commerciale (Arcoptix, Radial Polarization Converter, prêt de Francois Treussart de l'ENS Cachan), composée de 3 éléments représentés sur la figure 4.20. Le premier élément est une cellule à cristaux liquides appelée "Theta Cell". Elle convertit une polarisation linéaire en une polarisation axiale (radiale ou azimutale). Ensuite une seconde cellule à cristaux liquides permet de basculer d'une polarisation linéaire S à une polarisation linéaire P en jouant sur la tension appliquée à la cellule (convertisseur de polarisation). On peut ainsi basculer rapidement en sortie de la cellule d'une polarisation azimutale à une polarisation radiale. Le troisième élément est encore une cellule à cristaux liquides, appelée "cellule à retard" qui permet de compenser un défaut de phase de π entre le haut et le bas de la cellule Theta Cell. En pratique le réglage de la lame de phase est très simple. Il suffit de centrer le faisceau dans la lame pour convertir la polarisation linéaire incidente en une polarisation radiale ou azimutale selon la tension appliquée au rotateur de polarisation. Si celui-ci est alimenté la polarisation est radiale, sinon elle est azimutale.

Pour caractériser la répartition d'énergie en champ lointain du faisceau dans les différentes polarisations, on a enregistré sur une caméra CCD l'image du faisceau dans le plan focal. Le faisceau est focalisé avec l'objectif $\times 100$ puis imagé sur la caméra avec l'objectif $\times 40$. On obtient les images suivantes pour des polarisations respectivement linéaire (sans lame de phase), radiale et azimutale (Figure 4.21).

Sur l'image 4.21(a) correspondant à polarisation linéaire, on retrouve la tâche d'Airy du faisceau focalisé en limite de diffraction. Les images en polarisation radiale 4.21(b) et azimutale 4.21(c) montrent une répartition de l'intensité en forme de «donut» correspondant à la composante transverse du champ électromagnétique prévue par le calcul pour des faisceaux de Bessel polarisés radialement et azimutalement (Figure 4.17). La composante de champ longitudinale n'est pas visible sur ces images car elle est associée à une onde non propagative qui ne peut donc pas être imagée sur la caméra.

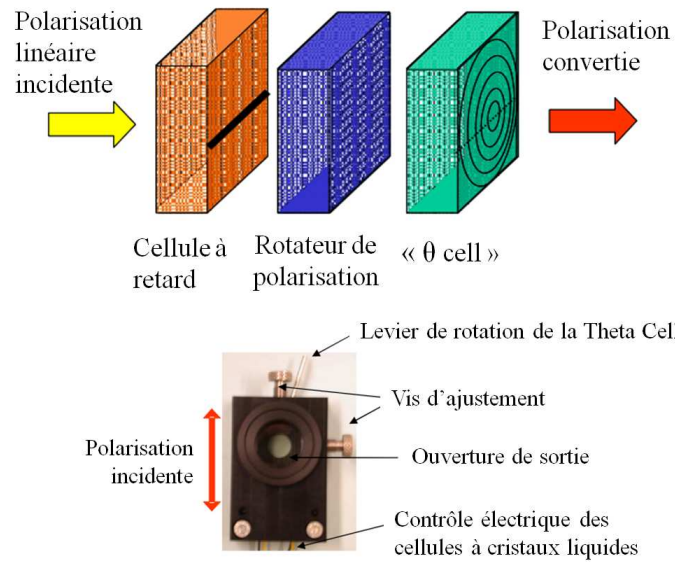


FIGURE 4.20 – Représentation schématique de la lame de phase Arcoptix utilisée pour obtenir un faisceau de polarisation radiale ou azimutale.

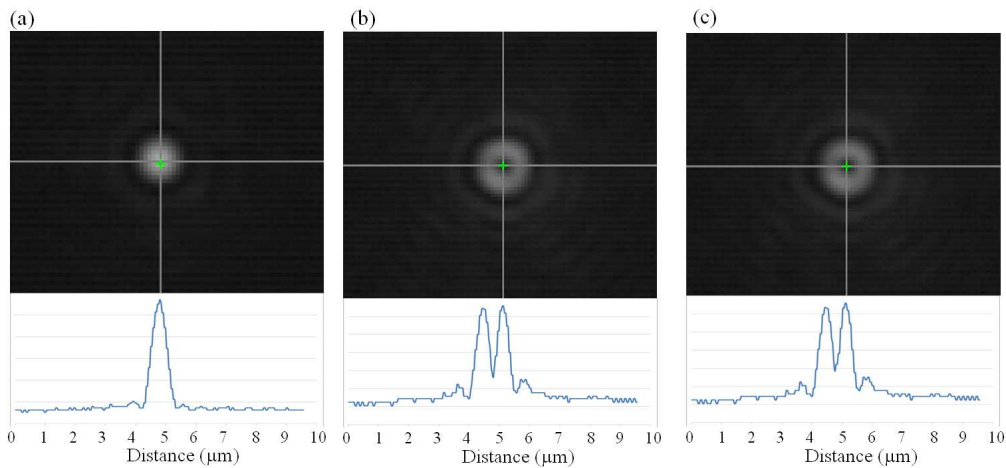


FIGURE 4.21 – Images et profils d'intensité des spots laser obtenus après focalisation par l'objectif $\times 100$ d'un faisceau incident présentant une polarisation (a) linéaire, (b) radiale et (c) azimutale. Le spot est imagé sur une caméra CDD par l'objectif $\times 40$.

4.4.2 Caractérisation en champ proche

Au vu des figures 4.21(b) et (c), on s'aperçoit qu'il est impossible de différencier les polarisations radiales et azimutales par leurs profils d'intensités. On ne dispose pas non plus d'informations sur la présence d'une éventuelle composante de polarisation longitudinale, puisque celle-ci n'existe que dans le plan focal de l'objectif. Il existe peu de méthode établie permettant la caractérisation complète des répartitions d'énergie et de polarisation du faisceau dans le plan focal. On se propose ici d'utiliser la technique de transport de matière photo-induit en milieu azoïque, pour faire la caractérisation du faisceau dans le plan focal de l'objectif. Ces effets de transport de matière photoinduit sont en effet connus pour être très dépendants de la polarisation incidente et de la répartition d'énergie.

Ce phénomène permet d'induire optiquement un déplacement de matière dans un milieu polymère à une température bien inférieure à la température de transition vitreuse (T_g). Cet effet est observé spécifiquement dans les polymères azoïques, c'est à dire des polymères greffés ou dopés par des molécules azoïques telles que les azobenzènes.

Les différentes études réalisées dans ce domaine ont montré que la matière avait tendance à fuir les zones de forte intensité (dans le cas de polymères isotropes). Ainsi, dans le cas classique de films polymères irradiés par une figure d'interférence, des trous de matière se forment aux endroits correspondant aux maxima locaux d'intensité (Figure 4.22). De plus, il a été prouvé que la matière, migrant des zones de fortes intensités vers les zones de plus faibles intensités, se déplace principalement dans la direction de la polarisation incidente. L'amplitude de la modulation des réseaux de surface ainsi formés est directement proportionnel à l'énergie totale absorbée et peut atteindre des amplitudes importantes, allant jusqu'à l'épaisseur totale du film polymère.

L'origine microscopique de cet effet est encore débattue, mais il parait indéniable que le mouvement de matière est lié à la répétition des cycles de photoisomérisation *cis-trans* et *trans-cis* des molécules azoïques. Une des explications proposées [29], est qu'au cours des cycles d'isomérisation, il y a au sein du matériau une diffusion des molécules, à la fois orientationnelle (les molécules se réorientent parallèlement au champ électrique) et spatiale, correspondant à une translation des molécules avec, en première approximation, une efficacité proportionnelle au module carré du champ $|E|^2$.

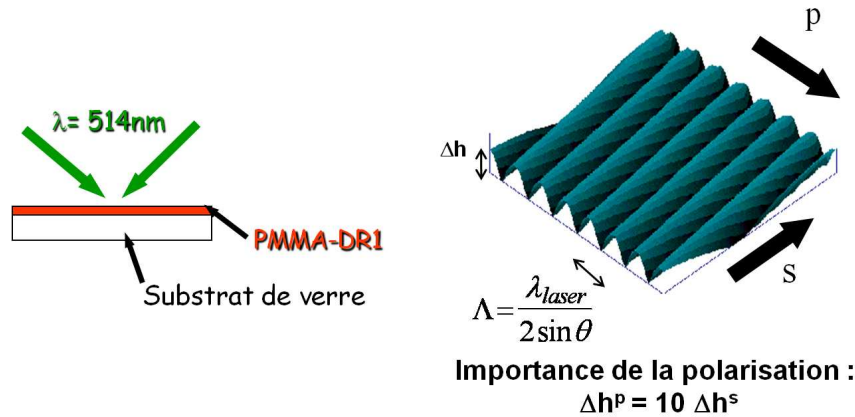


FIGURE 4.22 – Représentation schématique de l'expérience d'irradiation d'un film polymère par une figure d'interférence et figure AFM du réseau de franges obtenu. L'efficacité du mouvement de matière photo-induit dépend de l'orientation de la polarisation par rapport au gradient d'intensité. Le contraste des franges est 10 fois plus grand en polarisation p qu'en polarisation s [27, 28].

Les molécules, en se déplaçant, entraînent la matrice polymère environnante aboutissant ainsi à un mouvement global du film polymère et à une modulation de la surface du film.

En réalité, le phénomène est plus complexe : en effet il a notamment été démontré que le transport de matière photo-induit était non seulement dépendant du gradient d'intensité du champ mais également du gradient de polarisation [30]

La technique de transport de matière photo-induit permet donc une caractérisation de la répartition d'intensité et de la polarisation au sein du champ proche optique. Cette technique a d'ailleurs été utilisée par Hubert *et al.* [31] pour cartographier les exaltations de champ autour de nanostructures lithographiées. Un polymère (PMMA-DR1) est déposé sur les structures puis irradié à 514 nm. La surface du polymère est ensuite sondée par AFM, ce qui permet de remonter en partie à la répartition d'intensité et de polarisation de l'excitation autour de la nanostructure.

Cette technique semble donc parfaitement adaptée à l'analyse du faisceau de polarisation radiale focalisé. Grosjean *et al.* [32] ont même observé que, lorsque le polymère est éclairé par un faisceau fortement focalisé ($\lambda=514$ nm),

la déformation obtenue à la surface du polymère correspond essentiellement au profil d'intensité de la composante de champ longitudinale. Contrairement aux observations faites dans le cas d'interférences à 2 faisceaux, on constate que l'irradiation d'un film polymère azoïque par un faisceau focalisé ayant une forte composante longitudinale mène à une accumulation de matière dans les zones de fortes intensités, notamment dans la zone où l'intensité de la composante longitudinale est la plus importante. Ces observations ont été par la suite confirmées par Gilbert *et al.* dans un article [33] où ils ont montré une très forte sensibilité du mouvement de matière à la composante de polarisation longitudinale.

Pour caractériser expérimentalement notre faisceau radial et la conversion en polarisation longitudinale, il est nécessaire d'utiliser un processus sensible à notre longueur d'onde de travail de 780 nm. Jusqu'à présent, le transport de matière photo-induit a été essentiellement étudié dans le cas d'irradiation à la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{\max}) des molécules azoïques, c'est à dire dans le visible. On a entrepris d'utiliser le phénomène d'absorption à deux photons pour exciter le polymère azoïque. On a choisi pour cela un polymère plus résonnant à deux photons que le PMMA-DR1 ($\lambda_{\max}=488$ nm) habituellement utilisé. Le polymère choisi est composé de PMMA greffé à 25% avec des molécules de N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-cyanophenylazo)aniline («PMMA-orange» dans la suite), synthétisée au laboratoire par Paul Raimond. Sa longueur d'onde d'absorption (λ_{\max}) est de 440 nm.

Pour valider expérimentalement la méthode de mouvement photo-induit à deux photons sur le PMMA-orange, on a réalisé une première expérience en polarisation linéaire. Après avoir été éclairé pendant 15 minutes à 4,5 GW/cm², le film polymère est sondé par AFM (en mode contact) pour analyser la déformation de la surface. Deux polarisations croisées ont été testées afin de vérifier l'influence de la direction de polarisation. Dans les deux cas, les images AFM révèlent une surface formée d'un trou entouré de deux bosses de matière dans la direction de polarisation (Figures 4.23). Ces observations apparaissent en bon accord avec celles faites préalablement dans le cas de processus à un photon. La largeur du trou observé est de 800 nm, ce qui correspond à la largeur à mi-hauteur de la composante de champ transverse du faisceau gaussien focalisé.

Le mouvement photo-induit à deux photons sur le PMMA-orange donne bien les mêmes résultats que ceux obtenus à un photon sur le PMMA-DR1.

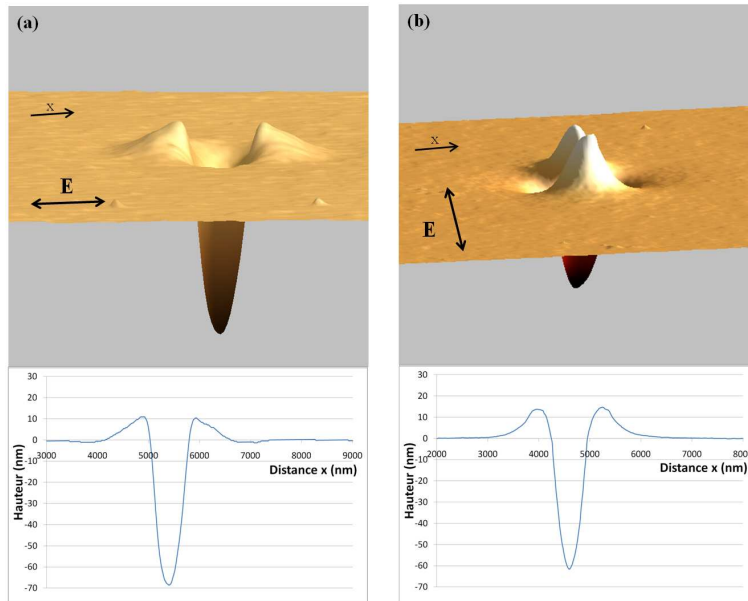


FIGURE 4.23 – Images AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$, en mode contact) et profils de hauteur des plots obtenus par mouvement photo-induit à 2 photons dans le polymère PMMA-orange dans le cas d’une polarisation linéaire parallèle (a) et perpendiculaire (b) à l’axe x . (Densité de puissance : $4,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$; temps d’illumination : 15 min ; épaisseur de polymère : 180 nm, objectif $\times 100$)

On a donc continué les expériences avec la caractérisation des faisceaux de polarisation radiale et azimutale pour vérifier expérimentalement la présence de la composante de champ longitudinale. Sur le même type d’échantillon que celui utilisé en polarisation linéaire et dans les mêmes conditions d’éclairage, on a réalisé l’irradiation du polymère avec les polarisations radiale et azimutale.

En polarisation radiale, on obtient un pic de matière correspondant au centre du faisceau (Figure 4.24(a)). Ce pic a une largeur de 450 nm, correspondant parfaitement à la largeur de la composante de champ longitudinale. Comme dans l’article de Grosjean, la surface du polymère reflète la distribution spatiale d’intensité de la composante longitudinale. Contrairement aux observations de Grosjean *et al.*, ce pic de matière est entouré d’un trou beaucoup moins profond. Ce trou peut être attribué à l’effet des composantes de champ transverses qui repousseraient la matière vers le centre et vers l’extérieur du faisceau. Ces observations confirment que le mouvement induit par photo-isomérisation est très sensible aux composantes longitudinales du champ.

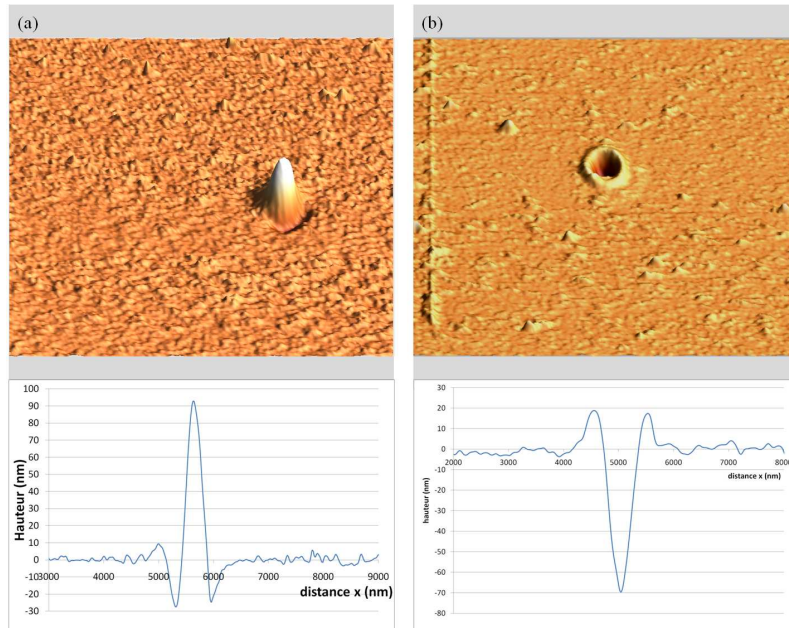


FIGURE 4.24 – Images AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}$, en mode contact) et profils de hauteur des plots obtenus par mouvement photoinduit à 2 photons dans le polymère PMMA-orange dans le cas d’une polarisation radiale (a) et azimutale (b). (Densité de puissance : $4,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$; temps d’illumination : 15 min; épaisseur de polymère : 180 nm, objectif $\times 100$)

En polarisation azimutale (Figures 4.24(b)), l’image AFM montre un trou entouré d’un bourrelet de matière. L’origine du profil observé n’a, pour le moment, pas été expliquée (des éléments de réponse sont proposés dans la référence [33]). On remarque simplement que l’on obtient un profil identique à celui d’une polarisation linéaire mais avec une symétrie de révolution. On en déduit donc que l’on a bien globalement un champ transverse.

Ces expériences de mouvement de matière induit par photo-isomérisation à deux photons confirment donc la présence d’une composante de champ longitudinale dans le plan focal du faisceau de polarisation radiale réalisé.

On a ainsi une caractérisation complète du faisceau radial focalisé : d’une part en champ lointain avec les enregistrements à la caméra CDD des profils d’intensité des composantes transverses dans le plan focal; d’autre part en champ proche avec les expériences de mouvement photo-induit qui ont permis de valider la présence et la forme de la composante de champ longitudinale.

4.5 Amplification du signal de GSH

4.5.1 Rôle du $\chi^{(2)}$

Maintenant que les caractéristiques du faisceau dans le plan focal sont connues, on va commencer par étudier l'influence de la polarisation radiale sur la réponse non linéaire d'un ensemble de molécules orientées. Afin de caractériser cette réponse sans l'influence d'éventuelles exaltations de champ en bout de pointe, on a décidé, dans un premier temps, de travailler sans pointe dans sur un système "statique" de molécules orientées. Pour cela on a utilisé un film de polymère PMMA greffé avec des molécules de Disperse Red 1 (DR1) avec un taux de greffage 15%. Comme on l'a vu dans le chapitre 2, ces molécules sont très similaires au DBANA notamment en termes de propriétés non linéaires. Pour permettre la génération d'un signal de second harmonique, il est nécessaire d'orienter les molécules de DR1 à l'intérieur du polymère, puisque celle-ci sont naturellement distribuées de façon isotrope dans la matrice polymère. L'orientation se fait par la technique classique de polarisation électrique assistée thermiquement, connue sous le nom d'orientation par effet Corona (« Corona poling »). Le principe de cette orientation, dont les principales étapes sont représentées figure 4.25 est le suivant :

- Le film polymère est chauffé à une température proche de sa température de transition vitreuse T_g , ce qui permet d'accroître le volume libre autour des molécules de Disperse Red 1 et faciliter leur mouvement ;
- Ensuite une tension de 6 kV est appliquée sur une pointe métallique située environ 1 cm au dessus de la surface du polymère. Les molécules de l'atmosphère ambiante sont ionisées à proximité de la pointe et viennent se déposer à la surface du polymère. Ces molécules ionisées créent un champ électrique dans le film de polymère ce qui permet l'orientation des molécules de Disperse Red 1 au sein du polymère ;
- La dernière étape consiste à refroidir le polymère tout en laissant la tension appliquée à la pointe. Lorsque la température redescend en dessous de T_g , le polymère se fige conservant de manière quasi permanente l'orientation des molécules.

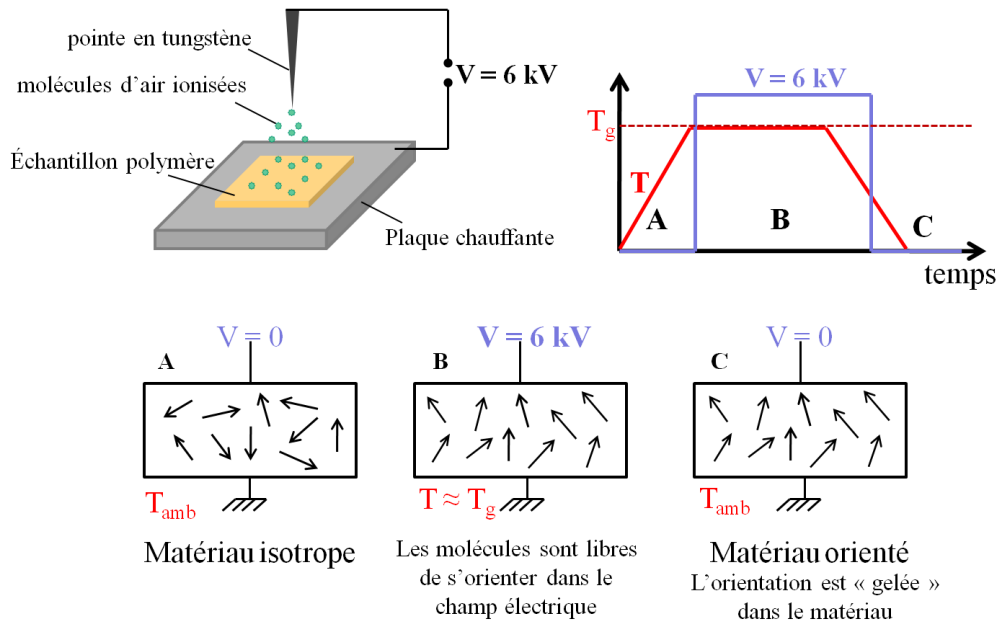


FIGURE 4.25 – (a) Schéma du dispositif d'orientation par effet Corona; (b) Evolution de la température et de la tension appliquée au cours du processus d'orientation; (c) Représentation schématique de l'orientation des molécules dipolaires au sein du polymère (A) avant orientation, (B) pendant l'orientation par effet Corona, (C) après orientation.

L'orientation des molécules dans le polymère se traduit par une diminution de l'absorption du film, les molécules étant orientées dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Le premier contrôle du processus d'orientation consiste donc à suivre l'évolution du spectre d'absorption et à mesurer la variation de la densité optique (DO) du film au maximum d'absorption. Pour un film de 200 nm d'épaisseur correctement orienté, les variations de la densité optique mesurées sont typiquement de l'ordre de 20% à 25%.

Le signal de second harmonique généré dans ce type de film a été mesuré pour les polarisations linéaire, radiale et azimutale avec l'objectif $\times 40$ et avec l'objectif $\times 100$ (Tableau 4.26).

Objectif:	x40	x100
Linéaire	550 coups/s	9000 coups/s
Radiale	380 coups/s	21000 coups/s
Azimutale	140 coups/s	1800 coups/s

FIGURE 4.26 – *Tableau récapitulatif des valeurs du signal GSH mesuré sur un film de polymère PMMA-DR1 orienté par effet Corona en polarisation linéaire, radiale et azimutale, avec l'objectif $\times 40$ et avec l'objectif $\times 100$. Densité de puissance sur l'échantillon : $0,6 \text{ GW/cm}^2$; Épaisseur du polymère : 170 nm .*

Il y a plusieurs façons d'analyser ces résultats :

- Comparaison des signaux en polarisation radiale et azimutale :

Le cas de la polarisation azimutale est le plus simple puisque dans le plan focal, la polarisation est purement transverse. De plus la répartition spatiale de cette composante est la même que dans le cas radial. La principale différence entre ces deux polarisations est la présence de la composante longitudinale au centre du spot laser pour la polarisation radiale.

On mesure, quel que soit l'objectif, une augmentation de signal significative en polarisation radiale, preuve que la composante longitudinale est très favorable au signal de GSH puisque les molécules sont alors excitées selon leur axe d'orientation. Avec l'objectif $\times 100$, on obtient une augmentation de signal bien marquée, d'un facteur $\times 11,7$, qui est cohérent avec le rapport $3^2 = 9$ attendu du fait du rapport 3 entre les coefficients $\chi_{zzz}^{(2)}$ et $\chi_{zxx}^{(2)}$ du tenseur χ^2 (voir formule 2.13, page 51). Avec l'objectif $\times 40$, cette augmentation n'est que de $\times 2,7$ car la conversion en polarisation longitudinale est beaucoup plus faible (Figure 4.17). Par ailleurs, un autre facteur à considérer est la collection du signal, qui n'est pas réellement optimisée avec l'utilisation de cet objectif.

- Comparaison des signaux en polarisation linéaire et radiale :

Il est intéressant de regarder quel est le gain obtenu sur le signal GSH en remplaçant la polarisation linéaire classique par une polarisation radiale qui doit optimiser la composante longitudinale. Interprétation de ces résultats est un peu plus délicate car la polarisation dans le plan fo-

cal est à la fois transverse et longitudinale, et que ces deux composantes ont des répartitions spatiales très différentes (Figures 4.13 et 4.17) ce qui se traduit par une modification du diagramme de rayonnement de l'échantillon.

Avec l'objectif $\times 40$, le signal en polarisation radiale est plus faible qu'en linéaire (-30%). Cette diminution s'explique sans doute par la modification du diagramme de rayonnement.

En revanche, avec l'objectif $\times 100$, on a une augmentation du signal GSH d'un facteur 2,3 par rapport à la polarisation linéaire ce qui est cohérent avec une conversion en polarisation longitudinale bien plus efficace et l'influence de la modification du diagramme de rayonnement qui se fait moins sentir du fait de l'augmentation de l'angle de collection de l'objectif. Cette analyse montre qu'avec l'objectif $\times 100$, il est utile de travailler en polarisation radiale plutôt que linéaire et cela même sans tenir compte d'éventuels effets d'exaltation de champ sur la pointe métallique.

Il n'est malheureusement pas possible de traiter ces données de manière plus quantitative car, malgré l'absence de la pointe et le caractère figé de l'orientation des molécules, il y a dans cette expérience beaucoup de paramètres interdépendants.

Par exemple en passant d'une polarisation radiale à une polarisation azimutale, on modifie à la fois la répartition d'énergie dans le plan de l'échantillon et la répartition de l'énergie entre les différentes composantes de polarisation. Cela a pour conséquence une réponse non linéaire différente mais également un diagramme de rayonnement qui peut également être très différent. L'objectif joue lui aussi un rôle complexe du fait qu'il est utilisé pour l'excitation et pour la collection. En passant de l'objectif $\times 40$ à l'objectif $\times 100$, on diminue la taille de la surface éclairée ainsi que la répartition d'énergie entre les différentes polarisations. Cela entraîne une modification du diagramme de rayonnement et par conséquent des variations du taux de collection du signal par l'objectif. Sur la figure 4.27, on a représenté le diagramme de rayonnement d'un échantillon de polymère orienté par effet Corona et éclairé en incidence normale par un faisceau laser de polarisation linéaire, radiale ou azimutale. Ce diagramme de rayonnement est obtenu numériquement à partir des formules données dans l'annexe C. On peut voir que la direction d'émission du signal varie avec la polarisation choisie. De même, le diagramme de rayonnement se modifie lorsque l'on change d'objectif. Ces calculs montrent que l'émission se fait principalement vers le haut, le signal collecté devrait donc être quasi-nul.

Cependant, le calcul ne rend pas compte de la réflexion du signal GSH à l'interface polymère/air. Grâce à cette interface, une partie du signal émis vers le haut est réfléchi vers le bas où il est collecté par l'objectif de microscope. Ces diagrammes de rayonnement permettent néanmoins de rendre compte du fait que l'émission de GSH du film polymère est très dépendante des caractéristiques du faisceau incident. Or il est très difficile de prendre en compte tous ces paramètres. C'est la raison pour laquelle, on se limite ici à une analyse qualitative de l'influence de ces différentes configurations d'éclairement sur le niveau de signal GSH détecté.

La conclusion que l'on peut tirer des mesures expérimentales réalisées est que l'utilisation d'un faisceau de polarisation radiale en combinaison avec l'objectif $\times 100$ permet un gain de signal conséquent. L'origine de cette augmentation de signal est un mélange complexe entre réponse non linéaire, modification du diagramme de rayonnement et collection du signal. Ce résultat, déjà très intéressant, est également prometteur pour l'utilisation du faisceau radial en combinaison avec la pointe métallique dans le but d'obtenir une augmentation de signal encore plus marquée via une exaltation de champ localisée à l'extrémité de la pointe.

4.5.2 Rôle de l'exaltation de champ

Maintenant que l'on a étudié l'influence de la polarisation radiale sur la réponse en second harmonique de molécules orientées, on a tenté de mettre en évidence l'influence de la pointe et d'un éventuel effet de pointe. Pour cela, on revient à notre système de départ de molécules en solution orientées par l'effet du champ électrique statique créée entre la pointe métallique et le substrat.

Pour mesurer le gain de signal obtenu en polarisation radiale, on a utilisé l'objectif $\times 100$ puisque les mesures réalisées sur la polymère orienté ont montrées qu'il était le plus adapté à l'utilisation de cette polarisation. Une pointe fine en or, obtenue par attaque électrochimique, est alignée au dessus du spot laser en polarisation linéaire. On mesure ensuite le signal GSH avec et sans tension appliquée, pour les 3 types de polarisations : linéaire, radiale, azimutale. Les résultats de ces mesures sont reportées dans le tableau 4.28.

On pourrait s'attendre à ce que l'utilisation d'une pointe fine localise fortement l'orientation des molécules et que par conséquent les composantes de

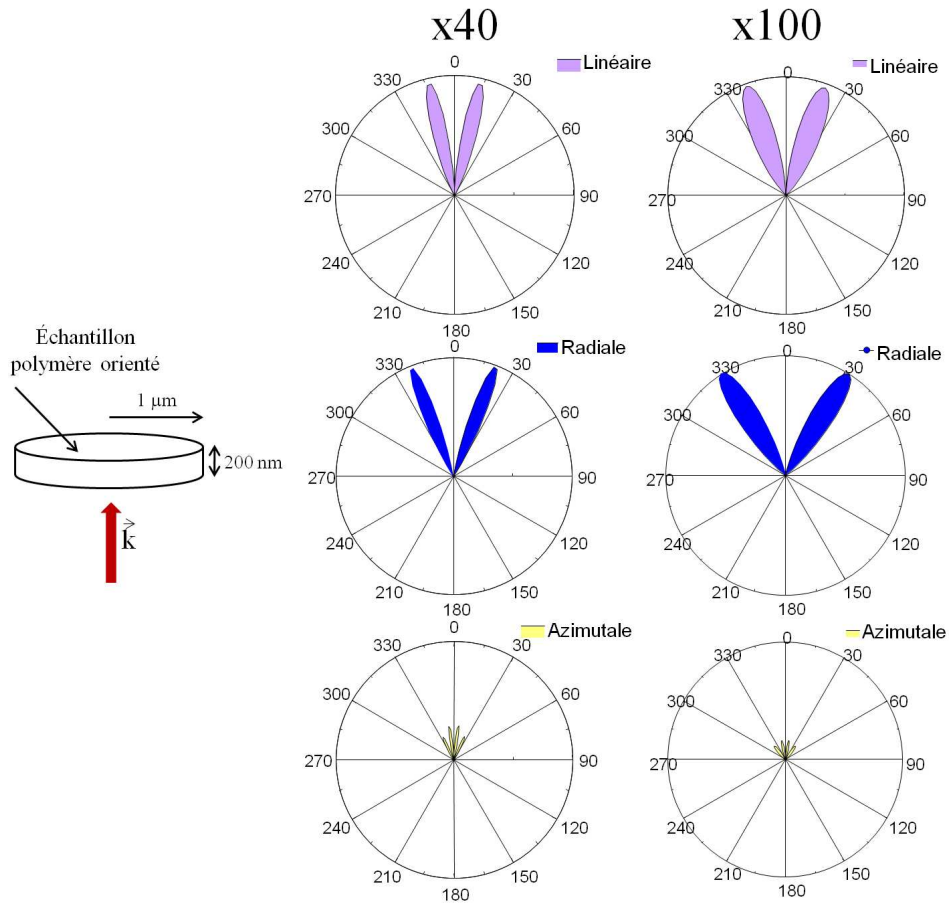


FIGURE 4.27 – Diagramme de rayonnement de GSH d'un échantillon de polymère PMMA-DR1 orienté par effet Corona (rayon=1 μm , hauteur=200 nm) en polarisation linéaire, radiale et azimutale, avec l'objectif $\times 40$ (à gauche) et avec l'objectif $\times 100$ (à droite). L'échantillon est éclairée en incidence normale, dans la direction indiquée par la flèche. Le détail de ces calculs est présenté dans l'annexe C.

champ hors axe ne donnent lieu à aucun signal (tant que la pointe reste centrée sur l'axe du laser incident). Mais compte-tenu de la grande distance pointe-échantillon (environ 700 nm), la zone sondée est étendue et on ne peut pas considérer que le signal provient uniquement des molécules éclairées par le centre du faisceau laser. Pour preuve, le rapport radiale/azimutale est le même avec la pointe (rapport 10) et avec le film polymère orienté (rapport 11,6), alors que l'on pourrait s'attendre à un rapport bien plus grand car l'intensité sur

Tension	0V	40V
Linéaire	15 coups/s	350 coups/s
Radiale	50 coups/s	1800 coups/s
Azimutale	10 coups/s	180 coups/s

FIGURE 4.28 – *Tableau récapitulatif des valeurs du signal GSH mesuré en polarisation linéaire, radiale et azimutale avec l'objectif $\times 100$, avec et sans tension appliquée. Densité de puissance sur l'échantillon : $0,545 \text{ GW/cm}^2$; Distance pointe-échantillon : 690 nm .*

l'axe optique est nulle dans le cas d'une polarisation azimutale. Les différentes polarisations présentes dans le plan de l'échantillon doivent donc être prises en compte, ce qui rend délicate l'interprétation des résultats.

Dans ces conditions, il est difficile de prouver l'existence d'une exaltation de champ, d'autant plus que les résultats obtenus sont en partie contradictoires. En effet le rapport d'intensité entre les polarisation radiale et azimutale est de l'ordre de 10, ce qui est très proche de la valeur attendue sans exaltation (rapport 9 attendu du fait des coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$), en ne prenant en compte que la réponse non linéaire des molécules orientées. Par contre, on mesure un signal 5 fois plus important en polarisation radiale qu'en polarisation linéaire, alors qu'un rapport 2,3 avait été mesuré dans le cas du film polymère orienté. L'augmentation du signal est donc plus forte que celle correspondant à la réponse non-linéaire des molécules orientées. Ce gain de signal pourrait être le signe d'une amplification par la pointe de la réponse à la polarisation longitudinale, ce qui pourrait signifier la présence d'une exaltation de champ. Ces résultats demandent à être reproduits afin de conclure de manière certaine quant à la présence d'une exaltation de champ à l'extrémité de la pointe.

Même si on n'a pas conclu quant à la présence d'une exaltation de champ localisée en bout de pointe, ces résultats sont très encourageants pour la suite de ces expériences. L'utilisation du faisceau radial a d'ores et déjà rempli son objectif en optimisant l'excitation des molécules ce qui a permis un gain d'un facteur 10 sur le signal GSH. Une amplification du signal encore plus forte est attendue dans le cas d'une exaltation de champ en bout de pointe.

Le développement expérimental de l'expérience doit se poursuivre notamment avec la mise en place d'un système de contrôle de la pointe dont la stabilité et la précision permettent de travailler à des distances pointe-échantillon inférieures à 100 nm tout en garantissant l'intégrité de la pointe. Il sera alors beaucoup plus aisé de prouver l'existence d'une exaltation de champ en bout de pointe et quantifier son influence sur le niveau de signal.

Conclusion

Qu'elles soient dues à un effet de pointe ou à l'excitation de plasmons de surface, les exaltations de champ permettent d'obtenir un champ électromagnétique très intense et localisé dans un volume aux dimensions nanométriques. Comme on l'a vu sur l'étude des deux échantillons présentés, ces exaltations de champ donnent lieu à une importante amplification du signal de GSH. Ces exaltations sont très utiles (voire indispensables) pour permettre la détection du signal GSH provenant de très petits volumes de molécules orientées. Bénéficier de tels effets semble nécessaire pour réaliser des sondes de très petites dimensions et ainsi atteindre des résolutions nanométriques.

Pour bénéficier de tels effets dans notre expérience de microscopie GSH sous pointe, il faut être en mesure de localiser cette exaltation de champ à l'extrémité de la pointe métallique. L'utilisation d'un faisceau laser de polarisation radiale fortement focalisé permet de faire apparaître une composante de polarisation longitudinale dans le plan de l'échantillon qui a deux avantages dans notre expérience. Premièrement, elle permet d'optimiser la réponse non linéaire des molécules en les excitant parallèlement à leur axe d'orientation. On a montré que cette optimisation permet un gain d'un facteur 10 sur le signal GSH. Deuxièmement, cette composante de polarisation assure une excitation de la pointe parallèlement à son axe ce qui est une condition nécessaire pour obtenir un effet de pointe intense et donc une exaltation de champ en bout de pointe.

Les études visant la mise en évidence expérimentale de cet effet sont à poursuivre. Dans les expériences menées jusqu'à présent, la présence d'une exaltation de champ n'a pas pu être prouvée vraisemblablement à cause de la difficulté expérimentale à travailler à des distances pointe-échantillon très faibles. Il existe diverses solutions pour contourner cette limitation technologique, directement liée à notre développement expérimental. Ces aspects, qui conditionnent en partie les limites de résolutions de l'expérience sont rediscutés dans la partie "Conclusion et Perspectives".

Bibliographie

- [1] SANCHEZ E. J., NOVOTNY L. *et* XIE X. S. *Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips*. Physical Review Letters **82**, 4014–4017 (1999).
- [2] AIGOUY L. *et al.* *Polarization effects in apertureless scanning near-field optical microscopy : an experimental study*. Opt. Lett. **24**, 187–189 (1999).
- [3] NOVOTNY L., BIAN R. X. *et* XIE X. S. *Theory of nanometric optical tweezers*. Physical Review Letters **79**, 645–648 (1997).
- [4] SCHATZ G. C. *Using theory and computation to model nanoscale properties*. Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 6885–6892 (2007). URL <http://www.pnas.org/content/104/17/6885.abstract>.
- [5] HAO E. *et* SCHATZ G. C. *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*. Journal of Chemical Physics **120**, 357–366 (2004).
- [6] FISCHER H. *et* MARTIN O. J. F. *Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas*. Optics Express **16**, 9144–9154 (2008).
- [7] SCHUCK P. J., FROMM D. P., SUNDARAMURTHY A., KINO G. S. *et* MOERNER W. E. *Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas*. Physical Review Letters **94**, 017402 (2005).
- [8] DING W. *et al.* *Understanding near/far-field engineering of optical dimer antennas through geometry modification*. Optics Express **17**, 21228–21239 (2009).
- [9] SUNDARAMURTHY A. *et al.* *Field enhancement and gap-dependent resonance in a system of two opposing tip-to-tip Au nanotriangles*. Physical Review B **72**, 165409 (2005).
- [10] CADE N. I., RITMAN-MEER T., KWAKWA K. A. *et* RICHARDS D. *The plasmonic engineering of metal nanoparticles for enhanced fluorescence and Raman scattering*. Nanotechnology **20**, 285201 (2009).
- [11] JIAO X. J., GOECKERITZ J., BLAIR S. *et* OLDHAM M. *Localization of Near-Field Resonances in Bowtie Antennae : Influence of Adhesion Layers*. Plasmonics **4**, 37–50 (2009).

-
- [12] PALOMBA S. *et* NOVOTNY L. *Near-Field Imaging with a Localized Nonlinear Light Source*. Nano Letters **9**, 3801–3804 (2009).
- [13] EGHLEDI H., LEE K. G., CHEN X. W., GOTZINGER S. *et* SANDOGHDAR V. *Resolution and Enhancement in Nanoantenna-Based Fluorescence Microscopy*. Nano Letters **9**, 4007–4011 (2009).
- [14] WESSEL J. *Surface-enhanced optical microscopy*. J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1538–1541 (1985).
- [15] ROPERS C. *et al.* *Light confinement at ultrasharp metallic tips*. Japanese Journal of Applied Physics **47**, 6051–6054 (2008).
- [16] NEACSU C. C. *et al.* *Near-Field Localization in Plasmonic Superfocusing : A Nanoemitter on a Tip*. Nano Letters **10**, 592–596 (2010).
- [17] BAIDA F. I. *et* BELKHIR A. *Superfocusing and Light Confinement by Surface Plasmon Excitation Through Radially Polarized Beam*. Plasmonics **4**, 51–59 (2009).
- [18] ANTOSIEWICZ T. J., WROBEL P. *et* SZOPLIK T. *Nanofocusing of radially polarized light with dielectric-metal-dielectric probe*. Optics Express **17**, 9191–9196 (2009).
- [19] SCULLY M. O. *et* ZUBAIRY M. S. *Simple Laser Accelerator - Optics and Particle Dynamics*. Physical Review A **44**, 2656–2663 (1991).
- [20] NOVOTNY L., SANCHEZ E. J. *et* XIE X. S. *Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams*. Ultramicroscopy **71**, 21–29 (1998).
- [21] QUABIS S., DORN R., EBERLER M., GLOCKL O. *et* LEUCHS G. *Focusing light to a tighter spot*. Optics Communications **179**, 1–7 (2000).
- [22] RICHARDS B. *et* WOLF E. *Electromagnetic Diffraction In Optical Systems .2. Structure of the Image Field In An Aplanatic System*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-mathematical and Physical Sciences **253**, 358–379 (1959).
- [23] TIDWELL S. C., FORD D. H. *et* KIMURA W. D. *Generating Radially Polarized Beams Interferometrically*. Applied Optics **29**, 2234–2239 (1990).
- [24] DORN R., QUABIS S. *et* LEUCHS G. *Sharper focus for a radially polarized light beam*. Physical Review Letters **91**, 233901 (2003).
- [25] HAYAZAWA N., SAITO Y. *et* KAWATA S. *Detection and characterization of longitudinal field for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters **85**, 6239–6241 (2004).
- [26] MIYAJI G., MIYANAGA N., TSUBAKIMOTO K., SUEDA K. *et* OHBAYASHI K. *Intense longitudinal electric fields generated from transverse electromagnetic waves*. Applied Physics Letters **84**, 3855–3857 (2004).

-
- [27] KIM D. Y., TRIPATHY S. K., LI L. *et* KUMAR J. *Laser-induced Holographic Surface-relief Gratings On Nonlinear-optical Polymer-films*. Applied Physics Letters **66**, 1166–1168 (1995).
- [28] ROCHON P., BATALLA E. *et* NATANSHON A. *Optically Induced Surface Gratings On Azoaromatic Polymer-films*. Applied Physics Letters **66**, 136–138 (1995).
- [29] LEFIN P., FIORINI C. *et* NUNZI J. M. *Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices*. Pure and Applied Optics **7**, 71–82 (1998).
- [30] FABBRI F., LASSAILLY Y., LAHLIL K., BOILOT J. P. *et* PERETTI J. *Alternating photoinduced mass transport triggered by light polarization in azobenzene containing sol-gel films*. Applied Physics Letters **96**, 081908 (2010).
- [31] HUBERT C. *et al.* *Near-field photochemical imaging of noble nanostructures*. Nano Letters **5**, 615–619 (2005).
- [32] GROSJEAN T. *et* COURJON D. *Photopolymers as vectorial sensors of the electric field*. Optics Express **14**, 2203 (2006).
- [33] GILBERT Y. *et al.* *Longitudinal anisotropy of the photoinduced molecular migration in azobenzene polymer films*. Optics Letters **31**, 613–615 (2006).

Conclusion générale et Perspectives

Le travail rapporté dans ce manuscrit de thèse a permis de mettre en œuvre un nouveau concept de sonde active pour la microscopie optique en champ proche. Cette nouvelle technique permet de s'affranchir de l'une des principales limitations des sondes actives fluorescentes utilisées jusqu'à présent : l'accrochage des sondes à l'extrémité de la pointe SNOM qui, quelle que soit la technique utilisée, ne permet pas de contrôler aisément le nombre d'objets accrochés, leurs positions et la stabilité mécanique de l'ancrage.

En couplant un laser et un microscope STM, nous avons validé l'utilisation de la méthode de nano-EFISHG pour créer une source lumineuse localisée via l'orientation d'un nano-volume de molécules dans le champ électrique statique présent dans la jonction STM. La conception d'un second banc expérimental, dédié à l'imagerie de second harmonique haute résolution, a permis d'obtenir les premières images présentant un contraste de second harmonique sur un échantillon structuré à l'échelle micronique. Le développement expérimental réalisé valide ainsi la technique de microscopie GSH sous pointe STM.

Pour améliorer la résolution de l'expérience, actuellement limitée à $\lambda/2$ et donc amplement perfectible, nous avons essayé de mettre en œuvre des phénomènes d'exaltation du champ électromagnétique. L'étude de deux échantillons spécifiquement lithographiés a montré que de tels effets pouvaient mener à des gains de signal GSH d'un facteur 85 en moyenne sur le volume sondé. L'origine de cette exaltation du signal semble être principalement liée aux singularités géométriques des objets lithographiés qui ont été étudiés (effet dit "de pointe").

L'étape suivante a consisté à tenter d'obtenir de tels effets d'exaltation à l'extrémité de la pointe métallique STM utilisée pour l'orientation localisée des molécules. Étant donnée la configuration expérimentale mise en place, une ingénierie du champ électromagnétique se révèle nécessaire. Nous avons montré que l'utilisation d'un faisceau laser de polarisation radiale s'avère parfaitement adaptée. La focalisation de ce type de faisceau permet de faire apparaître dans le plan de l'échantillon une composante de champ polarisée parallèlement à l'axe de la pointe, ce qui, au delà de l'effet recherché d'exaltation de champ au bout de la pointe, présente également l'intérêt d'exciter les molécules selon leur axe d'orientation.

Grâce à l'implémentation du faisceau de polarisation radiale, nous avons montré expérimentalement un gain de signal d'un facteur 10. Cette amplification est attribuée essentiellement à la réponse non linéaire des molécules à une excitation parallèle à leur axe d'orientation. Malgré la mise en œuvre de pointes spécifiques, aucune exaltation de champ en bout de pointe n'a pu être observée. Différentes raisons peuvent être invoquées comme étant à l'origine de ces difficultés expérimentales. Parmi celles-ci on peut citer :

- Défaut de l'auto-approche : Lors de la phase d'auto-approche, la régulation mise en place sur le courant tunnel s'avère trop peu précise. Elle n'est pas assez rapide pour éviter les chocs de la pointe contre la surface, si bien qu'à la fin de chaque auto-approche la pointe heurte la surface et s'émousse rapidement. Pour limiter ce problème, une solution consiste à utiliser un métal plus dur pour fabriquer la pointe, par exemple du platine, métal très dur et pour lequel les méthodes de fabrication de pointes fines sont connues. Par contre, le platine n'est pas un bon métal pour les phénomènes plasmoniques. On ne pourrait alors compter que sur l'effet de pointe pour créer une exaltation de champ en bout de pointe.
- Absence de régulation : L'absence de régulation de la position verticale de la pointe est également un problème très handicapant. A l'heure actuelle nous ne sommes pas en mesure de garantir une hauteur pointe-échantillon constante au cours de l'acquisition des images. Il est alors impossible de réaliser des balayages de l'échantillon (sur des distances de plusieurs microns) à des hauteurs inférieures à 300 nm sans abîmer la pointe. La mise en place d'une régulation (par un diapason par exemple) devrait permettre de réaliser des images avec la pointe à moins de 100 nm de la surface tout en garantissant son intégrité.

– Défauts des céramiques piezoélectriques : De même, les non-linéarités des céramiques piézoélectriques de la pointe (PicoCube XYZ) empêchent de réaliser le réglage pointe-laser à des hauteurs inférieures à 500 nm. Ce réglage est très délicat, il est nécessaire de pouvoir le faire à faible hauteur afin d’assurer un bon niveau de signal GSH. Pour contourner ce réglage pointe-laser, une méthode alternative consiste à utiliser la technique de superfocalisation de plasmon [1, 2]. Cette technique est basée sur l’excitation sur la pointe de plasmons de surface délocalisés (via un réseau gravé sur la pointe) qui se propagent vers le bout de la pointe. En arrivant à l’extrémité de la pointe, le plasmon crée une exaltation de champ très intense. Cette méthode présente deux avantages dans notre cas. Tout d’abord, elle permet de s’affranchir de l’alignement délicat de la pointe au dessus du spot laser. D’autre part, elle rend possible la séparation de l’excitation et de la collection, permettant ainsi une optimisation de la collection de manière indépendante.

Dès que ces problèmes technologiques seront réglés, il devrait être possible d’obtenir des effets d’exaltations de champ en bout de pointe. D’après les simulations numériques présentées dans le chapitre 4, on peut s’attendre à des facteurs d’exaltation en bout de pointe d’un facteur 10^2 sur l’intensité laser. Compte tenu du facteur 10 déjà acquis grâce à l’utilisation du faisceau de polarisation radiale, on peut espérer un gain de signal GSH de $10 \times (10^2)^2 = 10^5$. Grâce à cette amplification du signal, nous devrions être en mesure de détecter l’émission de second harmonique de volumes nettement plus réduits (d’un facteur $\sqrt{10^5} = 10^{2,5}$ puisque $I_{GSH} \propto V^2$). La meilleure résolution rapportée dans ce manuscrit est de l’ordre de $\lambda/2$, ce qui correspond approximativement à un volume sondé de $(\lambda/2)^3$. Ainsi grâce aux phénomènes d’exaltation de champ, on devrait potentiellement aboutir à une taille de sonde active de $(\lambda/2)^3/10^{2,5} \simeq (\lambda/14)^3$, soit une résolution de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Par ailleurs, d’autres effets peuvent être mis à profit, comme les phénomènes de couplage électromagnétique en champ proche. En travaillant à des distances pointe-échantillon très faibles (typiquement inférieures à 50 nm), l’exaltation de champ en bout de pointe peut se coupler avec la surface conductrice de l’échantillon, ce qui aboutit à une intensification de l’exaltation [3–6].

Pour optimiser encore le signal de GSH, il serait intéressant d’étudier dans quelle mesure la pointe métallique peut jouer le rôle d’antenne pour la collection du signal. Plusieurs expériences très récentes [7, 8] ont démontré la possi-

bilité de diriger l'émission lumineuse d'un nano-objet (molécules ou quantum dots) couplé à une voire plusieurs nanoparticules métalliques (géométrie d'antenne de type Yagi-Uda). On pourrait alors imaginer une géométrie particulière de pointe qui permettrait de modifier le diagramme de rayonnement de la sonde active afin d'optimiser la collection du signal par l'objectif de microscope.

Ainsi le développement expérimental réalisé et les premiers résultats obtenus dans le cadre de cette thèse montrent la possibilité de créer simplement une nano-source de lumière, ce qui ouvrent des perspectives intéressantes dans le domaine des microscopies dites "à super-résolution". La caractérisation d'objets à l'échelle nanométrique est un défi à la fois scientifique et technologique qui devrait permettre des avancées majeures dans de nombreux domaines études allant de la compréhension du vivant à la science des matériaux ou l'optimisation de composants photoniques.

Bibliographie

- [1] BAIDA F. I. *et* BELKHIR A. *Superfocusing and Light Confinement by Surface Plasmon Excitation Through Radially Polarized Beam*. Plasmonics **4**, 51–59 (2009).
- [2] NEACSU C. C. *et al.* *Near-Field Localization in Plasmonic Superfocusing : A Nanoemitter on a Tip*. Nano Letters **10**, 592–596 (2010).
- [3] SWEATLOCK L. A., MAIER S. A., ATWATER H. A., PENNINKHOF J. J. *et* POLMAN A. *Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles*. Physical Review B **71**, 235408 (2005).
- [4] HILL R. T. *et al.* *Leveraging Nanoscale Plasmonic Modes to Achieve Reproducible Enhancement of Light*. Nano Letters **10**, 4150–4154 (2010).
- [5] MUHLSCHLEGEL P., EISLER H. J., MARTIN O. J. F., HECHT B. *et* POHL D. W. *Resonant optical antennas*. Science **308**, 1607–1609 (2005).
- [6] KOTTMANN J. P. *et* MARTIN O. J. F. *Plasmon resonant coupling in metallic nanowires*. Optics Express **8**, 655–663 (2001).
- [7] CURTO A. G. *et al.* *Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna*. Science **329**, 930–933 (2010).
- [8] KOSAKO T., KADOYA Y. *et* HOFMANN H. F. *Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna*. Nat Photon **4**, 312–315 (2010).

Annexe A

Fabrication de pointes fines en or par voie électrochimique

Cahier des charges

Dans toutes les techniques de microscopies à sonde locale, la pointe joue un rôle primordial : ce sont en général les dimensions de son extrémité qui déterminent la résolution de l'expérience. Un soin très particulier est à apporter à la fabrication de la pointe. Or pour chaque technique, les méthodes de fabrication sont différentes car les caractéristiques recherchées pour la pointe sont différentes.

En STM, par exemple, seuls les quelques angströms à l'extrémité de la pointe métallique sont importants : une bonne pointe possède idéalement un unique atome terminal, assurant le passage du courant tunnel. En AFM, selon le contraste souhaité, la pointe peut être conductrice ou isolante, le rayon de courbure de la pointe sera adapté à la résolution souhaitée, la dureté de la pointe et la rigidité du levier dépendront de la nature de l'échantillon. En SNOM à ouverture, les critères importants pour une fibre optique étirée, sont la taille de l'ouverture et le coefficient de transmission de cette ouverture. En SNOM à pointe diffusante ce seront essentiellement les dimensions de l'extrémité de la pointe qui définiront la résolution du microscope.

Afin de définir une méthode de fabrication adaptée, on a défini les caractéristiques que doit posséder la pointe pour être parfaitement adaptée à l'expérience de nano-EFISHG :

- La méthode d'EFISHG impose de travailler avec une pointe conductrice. On a choisi de travailler avec des pointes métalliques, plus faciles à réaliser que des pointes isolantes métallisées comme celles utilisées en SNOM.
- Pour assurer une bonne résolution, la pointe doit être fine à l'échelle optique, c'est-à-dire que le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe doit être petit devant la longueur d'onde d'excitation. Mais la pointe ne doit pas être trop fine afin que le nombre de molécules orientées soit suffisant pour générer un niveau de signal détectable. On a donc ciblé des rayons de courbure en bout de pointe de 10 à 100 nm.
- Pour assurer un bon rapport signal sur bruit, il est nécessaire de limiter au maximum le signal de GSH généré à la surface de la pointe. Par conséquent, on recherche une méthode de fabrication permettant d'obtenir des pointes dont la surface est la plus lisse et la plus régulière possible.
- La pointe doit permettre de localiser au mieux le champ électrique sous la pointe, et pour cela elle doit être suffisamment effilée pour le champ électrique ne soit intense qu'à l'apex de la pointe. Mais elle ne doit pas l'être trop sinon elle risque de ne pas être suffisamment solide mécaniquement pour faire des balayages rapides sur de grandes distances. On a donc ciblé des pointes de forme conique ayant un angle au sommet de 20° à 30°.
- Dans l'objectif de bénéficier d'effets d'exaltation de champ à l'extrémité de la pointe, il est intéressant que la pointe soit fabriquée dans un matériau avec lequel on puisse exciter des modes de plasmons à la longueur d'onde de travail de 780 nm, comme l'or ou l'argent.
- D'un point de vue pratique, on recherche une méthode de fabrication, en une seule étape, utilisant de préférence des produits peu toxiques et offrant le meilleur taux de reproductibilité possible.

Méthodes de fabrication

Dans un premier temps une recherche bibliographique a été effectuée de façon à identifier, parmi les pointes existantes, développées pour d'autres techniques, celles qui permettraient de réunir toutes les caractéristiques énoncées dans le cahier des charges précédemment détaillé.

Les pointes utilisées en STM pour réaliser des expériences d'émission de photons possèdent certaines des caractéristiques que l'on recherche. Ce sont des pointes métalliques, généralement en or, et qui sont très fines. Par contre, elles ont souvent des formes irrégulières à l'échelle de la longueur d'onde, et un état de surface qui n'est pas contrôlé puisqu'il n'intervient pas dans le processus de conduction tunnel.

Les pointes qui se rapprochent le plus de ce que nous recherchons sont les pointes utilisées en spectroscopie Raman exaltée par une pointe TERS (Tip Enhanced Raman Scattering, TERS). Ces pointes en or, sont très fines, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de rayon de courbure, pour permettre d'exalter le champ à l'extrémité de la pointe. Cette exaltation est nécessaire pour rendre le signal Raman détectable. Elles doivent également être lisses pour que l'exaltation soit localisée au bout de la pointe et non sur le côté sur des pointes "parasites" liées à la rugosité, où elle générerait du bruit.

On s'est donc intéressé à la fabrication de ce type de pointes. Les pointes TERS sont généralement fabriquées par attaque électrochimique d'un fil d'or de 125 μm ou 250 μm de diamètre. Cette technique est issue des méthodes de fabrication des pointes STM en platine ou en tungstène. Il existe aujourd'hui de nombreux protocoles différents pour la réalisation de pointes d'or par voie électrochimique, selon qu'elles ont été développées pour le STM ou pour le TERS.

Certaines méthodes, comme celle de Libiouille *et al.* [1], sont assez abouties et permettent d'obtenir des pointes de 10 à 20 nm de rayon de courbure. Cependant, ce protocole est délicat car il nécessite plusieurs étapes longues et compliquées de recuit ou de protection de la pointe.

D'autres techniques en une seule étape se sont ensuite développées pour obtenir des pointes fines, lisses et reproductibles. De nombreux types d'électrolytes ont été utilisés : NaCl , $\text{NaCl}+\text{HClO}_4$ [2], KCN [3], CaCl_2 [4], eau régale [5, 6], HCl [1, 7], $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ [8], $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{HCl}+\text{EtOH}$ [5, 10].

De même plusieurs types de contre-électrode ont été testés : graphite [9, 11], platine [7], or [10]. La tension d'attaque électrochimique a aussi été ajustée : tension continue, tension alternative sinusoïdale ou créneau, impulsions de tension. La plupart de ces techniques permettent d'obtenir des pointes fines de rayon de courbure inférieur à 100 nm. Le plus délicat est d'obtenir une surface lisse et une forme satisfaisante pour la pointe, de manière reproductible. De ce point de vue, d'après les essais que l'on a pu réaliser, les techniques les plus prometteuses sont celles utilisant une attaque dans un mélange *HCl-EtOH* ou *HCl-H₂O*, avec une tension continue.

A la lecture des nombreuses méthodes décrites dans la littérature, il apparaît que l'instant où l'on arrête l'attaque électrochimique joue un rôle essentiel sur la taille du rayon de courbure de la pointe. L'automatisation de l'arrêt de l'attaque permet généralement d'obtenir des pointes plus fines et d'améliorer la reproductibilité de la méthode.

Dispositif expérimental

Après l'étude des différentes techniques existantes, nous avons reproduit les protocoles les plus prometteurs dans notre laboratoire afin de choisir une technique à optimiser. Je ne présenterai ici que le protocole expérimental utilisant l'électrolyte *HCl-EtOH* 1:1. Les autres électrolytes que nous avons testés (*NaCl-HClO₄*, *HCl* pur, *HCl-EtOH* 2:1, *HCl-EtOH* 1:2, *HCl-H₂O*) ont donné des résultats globalement moins bons.

L'électrolyte utilisé est un mélange à 50% d'acide chlorhydrique fumant (*HCl*, >37%, Aldrich) et d'éthanol absolu (*EtOH*, >98%, Aldrich). Le mélange est fait quelques minutes avant la réalisation des pointes. Un bêcher contenant 40 mL d'électrolyte permet de réaliser entre 10 et 15 pointes. Au-delà, on constate que l'attaque est fortement ralentie et les pointes sont beaucoup moins fines. Il faut alors préparer une nouvelle solution d'électrolyte.

La contre-électrode utilisée est un anneau en or, réalisé à partir d'un fil d'or (98%) de 1 mm de diamètre. L'anneau a un diamètre de 1,5 cm. Il est plongé dans le bêcher juste à la surface du liquide. Au fur et à mesure des attaques électrochimiques, un dépôt terne d'oxyde d'or se forme sur la contre-électrode (*AuCl₄⁻* ou *AuCl₂⁻*), qui perd alors son aspect brillant. Il faut régulièrement poncer l'anneau au papier de verre pour nettoyer la surface et réactiver la

contre-électrode. Des contre-électrodes en graphite et en platine ont également été testées mais elles nécessitaient des temps d'attaque plus longs et des tensions plus élevées pour des résultats similaires à ceux obtenus avec la contre-électrode en or.

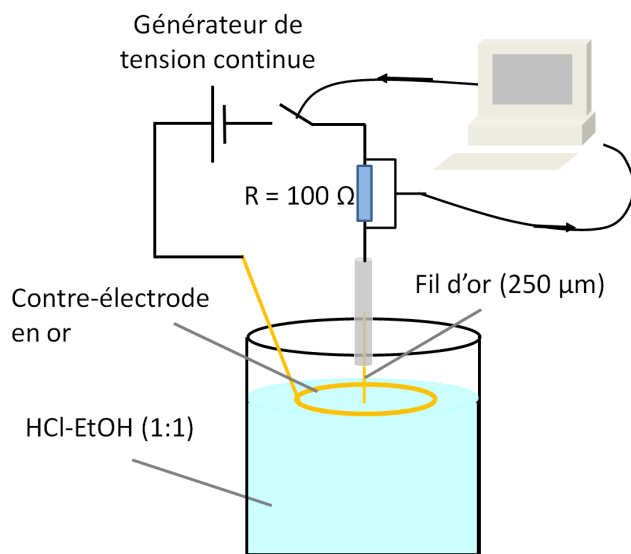


FIGURE A.1 – Schéma du montage de fabrication des pointes par attaque électrochimique d'un fil d'or dans une solution HCl-EtOH. Un ordinateur permet l'enregistrement automatique des variations du courant, mesurées aux bornes d'une résistance de $R=100 \Omega$ et stoppe le processus dès que le courant passe en deçà d'une consigne donnée.

Les pointes sont réalisées à partir d'un fil d'or de 250 μm de diamètre (GoodFellow, pureté 99,9999%). On coupe un morceau de fil d'environ 1 cm de longueur que l'on chauffe au chalumeau pour bien nettoyer la surface. Le morceau de fil est ensuite fixé au bout d'une pince crocodile et est introduit dans le liquide de façon à ce que 2 à 3 mm de la pointe soient immergés. Il est important que la pointe soit immergée bien verticalement dans le liquide. Cela évite que l'attaque électrochimique se fasse de façon dissymétrique et que la pointe se courbe et forme un crochet.

Comme indiqué sur la figure A.1, le fil d'or et la contre-électrode sont reliés à un générateur de tension continue piloté par ordinateur, qui peut délivrer une tension de 0 à 10 V. Le courant électrochimique est mesuré aux bornes d'une résistance de 100 Ω . Un convertisseur analogique-digital permet de récupérer

la valeur du courant dans l'ordinateur de contrôle. Un programme simple en VisualBasic permet d'enregistrer les variations du courant et de couper la tension continue lorsque la valeur du courant devient inférieure à une valeur de consigne (0,1 mA dans les exemples présentés).

La figure A.2 résume les principales étapes de l'attaque électrochimique : l'attaque du fil d'or se fait essentiellement au niveau du ménisque, à l'interface entre l'électrolyte et l'air. Au bout de 6 à 7 minutes, le courant chute brutalement. Dès que le courant descend en dessous de la valeur de consigne, le logiciel coupe la tension afin de stopper l'attaque et de ne pas risquer d'arrondir l'extrémité de la pointe. Le moment où le courant chute, correspond au moment où le diamètre du fil est devenu trop fin pour supporter le poids de la partie immergée du fil (qui n'a quasiment pas été attaquée). La partie inférieure se détache et tombe au fond du bûcher. On récupère alors la pointe formée sur la partie supérieure du fil, qui est ensuite rincée plusieurs fois dans l'eau distillée et dans l'éthanol puis séchée sous azote, avant d'être stockée.

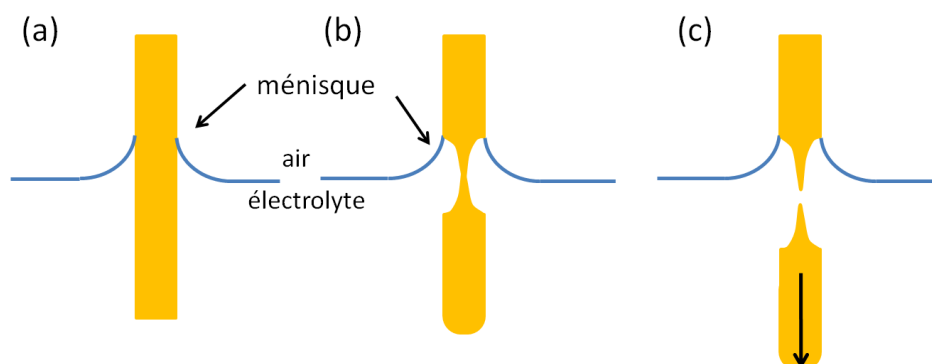
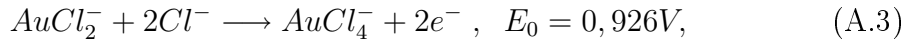
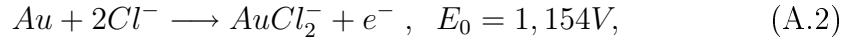
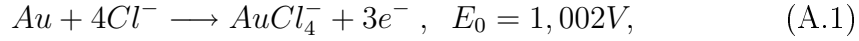


FIGURE A.2 – *Représentation schématique de l'attaque électrochimique aboutissant à la formation d'une pointe : (a) Avant le début de l'attaque ; (b) Au cours du processus l'attaque se fait principalement au niveau du ménisque ; (c) A la fin de l'attaque, la partie inférieure se détache et le courant chute brutalement.*

Le choix de ce protocole a été validé en étudiant les pointes réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi qu'en mesurant le signal de GSH de surface qu'elles génèrent.

Processus électrochimique

Lorsque que la tension adéquate est appliquée, il y a oxydation et dissolution de l'or dans la solution d'acide chlorhydrique selon les réactions suivantes ([12], [13], [10]) :



Il a été publié que ces réactions avaient lieu bien plus rapidement à l'interface entre l'électrolyte et l'air, aboutissant à une attaque du fil d'or essentiellement au niveau du ménisque. Le diamètre du fil d'or diminue donc plus rapidement au niveau du ménisque que dans la solution. Au fur et à mesure que l'attaque se poursuit, on voit un liquide jaune et dense s'écouler le long de la pointe ainsi qu'un dégagement gazeux de dihydrogène sur la contre-électrode [10].

Au cours de l'attaque, le courant n'est pas constant. Comme on le voit sur la figure A.3, il présente des pics de hauteurs constantes (5 mA dans les conditions de l'expérience). Pour des tensions supérieures à 3,5 V, ces pics apparaissent dès que l'on applique la tension. Par contre, pour des tensions inférieures à 3.5 V, ils n'apparaissent qu'après plusieurs dizaines de secondes.

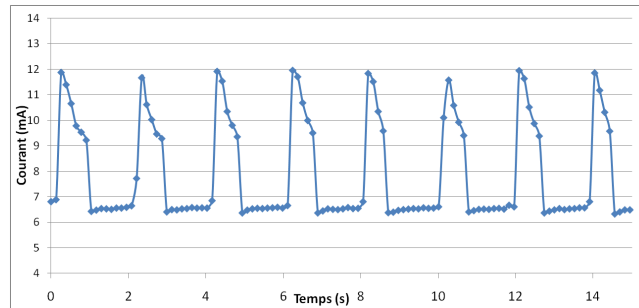


FIGURE A.3 – Pics de courant électrochimique obtenus au cours d'une attaque réalisée à 3,6 V, dans un mélange HCl-EtOH 1 : 1

Dans leur article, Ren *et al.* [10] expliquent la présence de ces pics par un appauvrissement en ions chlorures Cl^- autour du fil d'or (anode). En effet, les

réactions de dissolution de l'or en ions $AuCl_4^-$ consomment une grande quantité d'ions Cl^- . La concentration en ions Cl^- diminue alors fortement, aboutissant à la formation d'un oxyde d'or $AuCl$ qui passive la surface du fil d'or. Le courant diminue ensuite rapidement et la concentration en Cl^- augmente petit à petit par diffusion depuis la solution. Lorsque la concentration est à nouveau suffisamment élevée, le film de passivation est dissout et ré-expose la surface du fil d'or, ce qui conduit à une augmentation du courant électrochimique. Ce processus de passivation - dissolution se répète, créant les oscillations observées sur les enregistrements du courant électrochimique.

Au début, ces pics sont réguliers puis ils s'espacent au fur et à mesure de l'attaque. Ils disparaissent généralement avant la fin de l'attaque. Le courant mesuré est alors quasi constant, avec seulement une très légère décroissance. Au moment où la partie inférieure de la pointe se détache, le courant chute très brutalement. Il faut alors couper rapidement la tension pour éviter que l'attaque ne se poursuive à l'extrémité de la pointe et ne l'arrondisse.

Résultats

Les pointes réalisées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de corrélérer les paramètres de l'attaque électrochimique avec les propriétés attendues de la pointe : rayon de courbure, forme, rugosité et reproductibilité. On a également mesuré le spectre de la lumière générée par la pointe lorsqu'elle est éclairée par le laser à 780 nm afin de connaître le niveau de bruit et d'en vérifier l'origine (GSH de surface).

On a testé des tensions continues de 2 V à 5 V. Pour les tensions inférieures à 2,5 V, les pointes ont des formes très irrégulières et une surface souvent rugueuse. Pour des tensions supérieures à 3,5 V, les pointes sont très effilées et de nombreuses pointes se courbent vers la fin de l'attaque juste avant que la partie inférieure se détache (relaxation des contraintes). Des exemples de pointes présentant ces défauts sont rapportés sur la figure A.4.

On a pu constater que les meilleures pointes sont obtenues pour des tensions comprises entre 2,5 V et 3,5 V. Le courant électrochimique vaut alors entre 5 et 15 mA selon la longueur de fil d'or immergée. On obtient des pointes coniques de rayon de courbure compris entre 10 et 200 nm, dans 90% des cas. L'angle au sommet est compris entre 15° et 30°.

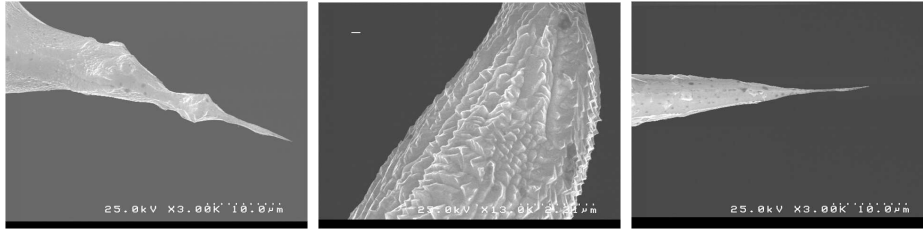


FIGURE A.4 – Images en microscopie électronique à balayage d’une pointe irrégulière réalisée à 2,1 V (à gauche); d’une surface très rugueuse sur une pointe réalisée à 2,2 V (au milieu); d’une pointe trop effilée réalisée à 4,9 V (à droite).

L’enregistrement des courbes d’évolution du courant électrochimique au cours (Figure A.5) de l’attaque permet d’observer les oscillations de courant. Ces oscillations ne démarre que quelques dizaines de secondes après le début de l’attaque électrochimique, et cessent (ou au moins ralentissent) avant la fin de l’attaque. L’étude de ces courbes permet de vérifier que l’attaque se déroule bien. Des pics bien réguliers est généralement signe que la bonne sera de bonne qualité en terme de rugosité. Cependant ces observations restent très qualitative et il est impossible de réellement corréler l’évolution du courant électrochimique avec la forme de la pointe.

L’enregistrement du spectre d’émission du signal de nano-EFISHG obtenus avec différentes pointes pour des conditions identiques d’excitation montre la présence de deux sources potentielles de bruit pour le signal d’EFISHG (Figure A.6(a)). Il y a tout d’abord le signal de GSH de surface, dont il a été question dans les chapitres 2 et 3. A cela vient s’ajouter un phénomène de photoluminescence excitée à deux photons de la pointe d’or qui se traduit par une émission très large, s’étendant en général de 400 nm à 650 nm. Ces deux signaux ont été également observés par Bouhelier *et al.* [14] ainsi qu’un troisième signal attribué à la photoluminescence à un photon dans le proche infrarouge. Ce signal n’est pas visible dans notre cas, à cause du filtre BG40 utilisé pour atténuer le signal du laser et qui atténue les longueurs d’onde supérieures à 660 nm.

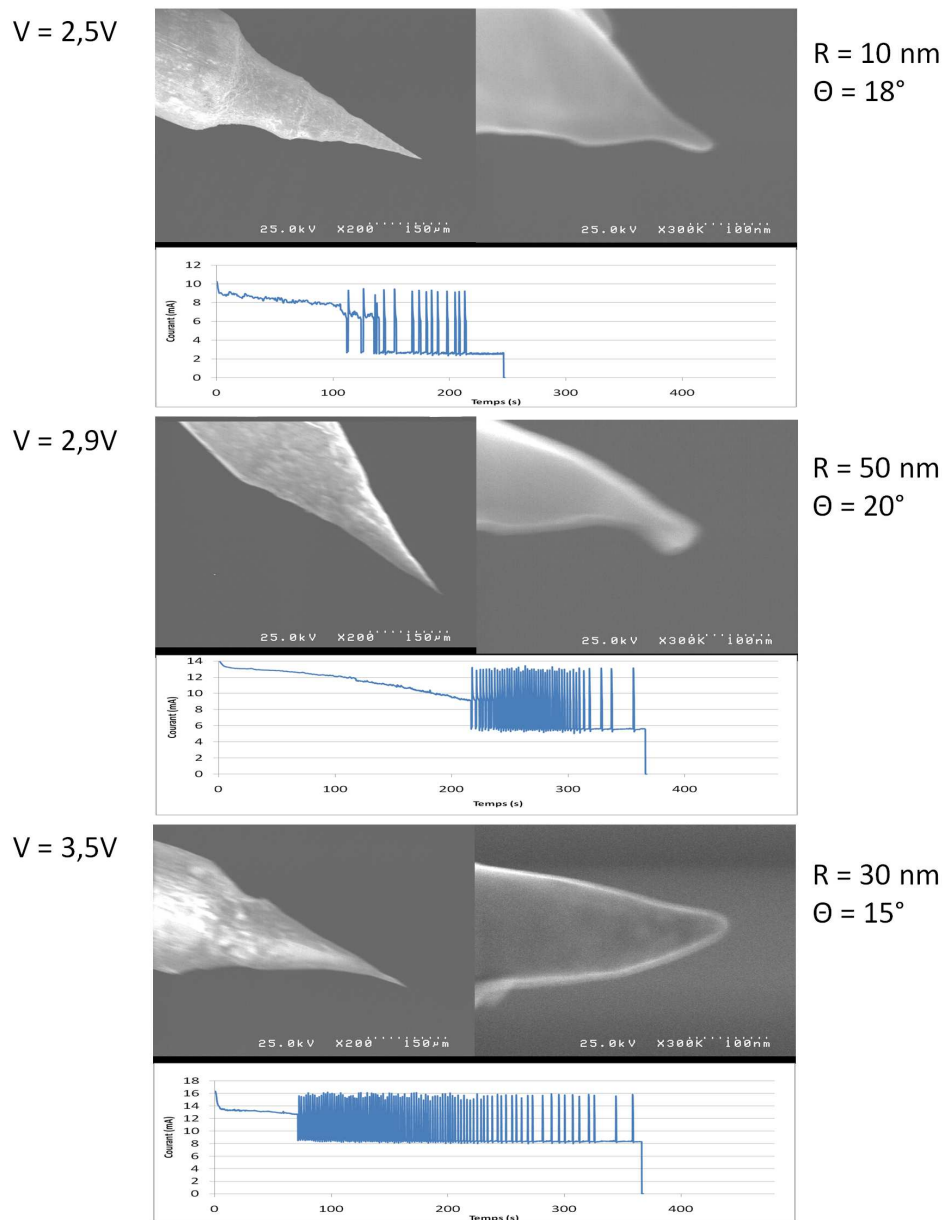


FIGURE A.5 – Images MEB à grande échelle (150 μm) et à petite échelle (100 nm). Les courbes correspondent à l'évolution du courant électrochimique au cours de l'attaque, pour des pointes réalisées à différentes tension d'attaque : (a) 2,5 V, (b) 2,9 V et (c) 3,5 V.

Les intensités respectives de ces phénomènes sont très variables d'une pointe à l'autre mais la tendance générale semble indiquer que :

- si la pointe est lisse, la GSH de surface n'est pas visible alors que le pic de luminescence est toujours présent (Figure A.6(b)).
- si au contraire la pointe est très rugueuse alors le pic de luminescence apparait très déformé et le pic de GSH de surface semble être noyé dedans (Figure A.6(c)).

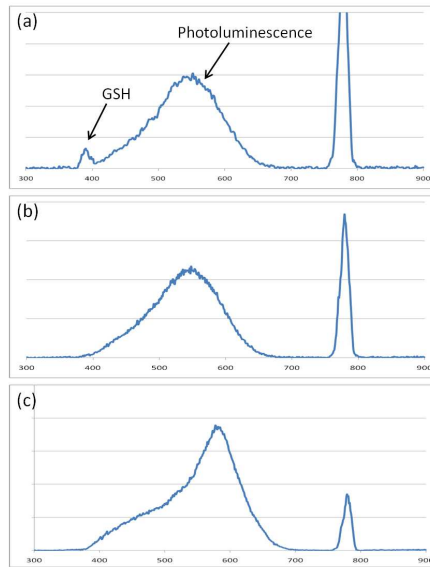


FIGURE A.6 – Spectre d'émission des pointes éclairées par le laser ($P_{\omega}=1,5 \text{ GW/cm}^2$) : (a) pointe fabriquée à 4,0 V, les deux signaux de GSH de surface et de photoluminescence sont visibles ; (b) pointe fabriquée à 3,1 V, seul le signal de photoluminescence est visible ; (c) pointe fabriquée à 2,1 V : le spectre de photoluminescence est déformée et s'étend au delà du pic de GSH de surface.

Cette mesure des signaux parasites générés par la pointe montre l'importance de la rugosité de la pointe sur le niveau de bruit de l'expérience. Cependant, du fait de la très grande variabilité des mesures effectuées, il est très difficile de corréler la méthode de fabrication à l'intensité du bruit généré à 390 nm. Ces mesures nous ont néanmoins permis de valider la méthode de fabrication choisie en montrant que 60 à 70% des pointes fabriquées permettait d'obtenir un rapport signal sur bruit supérieur à 10 (pour $U=20 \text{ V}$ et $z=500 \text{ nm}$ et $P_{\omega}=1,5 \text{ GW/cm}^2$).

La figure A.6 résume les caractéristiques du spectre d'émission obtenue avec une pointe de bonne qualité dans les conditions de nano-EFISHG : sans tension, seul le spectre de photoluminescence est visible, il n'y a aucune émission dans la gamme spectrale de détection du signal ($390 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) ; avec tension, le pic de GSH est clairement visible et bien séparé du spectre de photoluminescence.

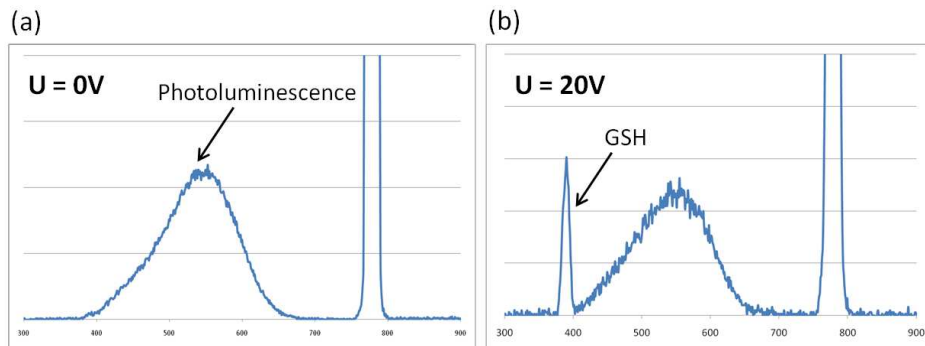


FIGURE A.7 – *Spectre du signal enregistré sur des pointes immergées dans la solution de DBANA, à une distance pointe-échantillon de 500 nm ; la densité de puissance du laser au niveau de la jonction est $P_{\omega}=1,5 \text{ GW/cm}^2$: (a) spectre obtenu sans tension appliquée, (b) spectre obtenu pour une tension appliquée de 20 V.*

Bibliographie

- [1] LIBIOULLE L., HOUBION Y. *et* GILLES J. M. *Very Sharp Gold and Platinum Tips To Modify Gold Surfaces In Scanning-tunneling-microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B **13**, 1325–1331 (1995).
- [2] GINGERY D. *et* BUHLMANNA P. *Single-step electrochemical method for producing very sharp Au scanning tunneling microscopy tips*. Review of Scientific Instruments **78**, – (2007).
- [3] BAYKUL M. C. *Preparation of sharp gold tips for STM by using electrochemical etching method*. Materials Science and Engineering B-solid State Materials For Advanced Technology **74**, 229–233 (2000).
- [4] BOYLE M. G., FENG L. *et* DAWSON P. *Safe fabrication of sharp gold tips for light emission in scanning tunnelling microscopy*. Ultramicroscopy **108**, 558–566 (2008).
- [5] MEHTANI D. *et al.* *Optical properties and enhancement factors of the tips for apertureless near-field optics*. Journal of Optics A-pure and Applied Optics **8**, S183–S190 (2006).
- [6] BONACCORSO F. *et al.* *Fabrication of gold tips by chemical etching in aqua regia*. Review of Scientific Instruments **78**, 103702 (2007).
- [7] WILLIAMS C. *et* ROY D. *Fabrication of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B **26**, 1761–1764 (2008).
- [8] BILLOT L., BERGUIGA L., DE LA CHAPELLE M. L., GILBERT Y. *et* BACHELOT R. *Production of gold tips for tip-enhanced near-field optical microscopy and spectroscopy : analysis of the etching parameters*. European Physical Journal-applied Physics **31**, 139–145 (2005).
- [9] ELIGAL L., CULFAZ F., MCCAUGHAN V., CADE N. I. *et* RICHARDS D. *Etching gold tips suitable for tip-enhanced near-field optical microscopy*. Review of Scientific Instruments **80**, – (2009).

- [10] REN B., PICARDI G. *et* PETTINGER B. *Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching.* Review of Scientific Instruments **75**, 837–841 (2004).
- [11] KIM P. *et al.* *Efficient electrochemical etching method to fabricate sharp metallic tips for scanning probe microscopes.* Review of Scientific Instruments **77**, 103706 (2006).
- [12] PETERS D. G. *et* LINGANE J. J. *New Method For Determining Small Concentrations of Chloride Ion.* Analytica Chimica Acta **26**, 75–& (1962).
- [13] YE S., ISHIBASHI C., SHIMAZU K. *et* UOSAKI K. *An in situ electrochemical quartz crystal microbalance study of the dissolution process of a gold electrode in perchloric acid solution containing chloride ion.* Journal of the Electrochemical Society **145**, 1614–1623 (1998).
- [14] BOUHELIER A., BEVERSLUIS M. R. *et* NOVOTNY L. *Applications of field-enhanced near-field optical microscopy.* Ultramicroscopy **100**, 413–419 (2004).

Annexe B

Automatisation de l'expérience et interface utilisateur

Cette annexe est consacrée à l'automatisation de l'expérience de nano-EFISHG qui a été décidée afin de limiter les perturbations mécaniques autour de l'expérience et de rendre moins fastidieuses toutes les caractérisations du signal GSH. L'objectif de cette automatisation est de pouvoir modifier la totalité des paramètres ajustables de l'expérience depuis un ordinateur situé dans une autre pièce. Pour cela, la plupart des déplacements ont été motorisés (tous ceux utilisés lorsque la pointe est proche de la surface), ainsi que les dispositifs de contrôle de la puissance et de la polarisation du laser incident.

Afin que ces dispositifs puissent être contrôlés de manière simple, un logiciel de pilotage propre au laboratoire a été développé avec l'aide de Fabrice Charra.

Dans cette annexe, on commencera par reprendre le montage expérimental afin de lister les différents paramètres ajustables et leur dispositif de pilotage, ensuite on présentera le logiciel et son interface utilisateur.

Automatisation de l'expérience

Pour chaque étape du mode opératoire défini dans le chapitre 3, on fera la liste des paramètres physiques à piloter et des dispositifs mis en place pour les contrôler.

Réglages du faisceau laser incident

Lors de la phase de réglages des optiques en amont du microscope, il y a deux paramètres physiques qu'il est nécessaire de pouvoir modifier pendant une série de mesure : la puissance du laser et sa polarisation. Afin que ces deux paramètres puissent être contrôlés depuis l'ordinateur, on a mis en place les dispositifs suivants :

Le contrôle de la puissance du laser se fait en utilisant deux ensembles lame demi-onde - polariseur. En croisant la polarisation par rapport à l'axe du polariseur, on diminue plus ou moins l'intensité du laser. Pour automatiser ce réglage, on a utilisé un support tournant motorisé pour la deuxième lame demie-onde. Il s'agit d'un moteur pas à pas tournant NSR1 (Newstep), piloté via une connection RS232. Comme seule la deuxième lame est motorisée et que l'angle de la première lame n'est pas forcément connu, on a mis en place une mesure de la puissance du laser grâce à une photodiode. La tension de sortie de la photodiode est récupérée sur un multimètre qui fait la conversion analogique - digitale et transfère la valeur mesurée vers l'ordinateur via une liaison IEEE-488. Le programme permet alors de lire en temps réel la valeur de la puissance incidente. Pour faire le réglage, il suffit de tourner la lame demie-onde jusqu'à obtenir la puissance incidente désirée.

Le contrôle de la polarisation incidente du laser se fait également en tournant une lame demie-onde. Ici aussi, on a utilisé un support tournant motorisé NRS1 (Newstep) pour contrôler l'angle de rotation de la lame. La direction des axes neutres de la lame a été étalonnée ainsi que les déplacements du système NSR1, on connaît donc exactement l'angle de la polarisation en fonction de la position du moteur tournant.

Réglages de la distance pointe-échantillon

Comme on l'a vu dans le chapitre 3, les réglages se font, dans un premier temps, de manière grossière (manuellement) puis sont optimisés dans l'étape suivante du protocole de réglage. Un seul réglage demande beaucoup de précision lors de cette étape, c'est le positionnement vertical de la pointe. Il est nécessaire de connaître précisément la position verticale de la pointe par rapport à l'échantillon afin de pouvoir se placer suffisamment loin de la surface pour ne pas risquer d'abîmer la pointe pendant les réglages manuels. Le dispositif expérimental étant basé sur un microscope à effet tunnel, on a décidé de conserver la détection du courant tunnel, comme référence d'une distance pointe-échantillon nulle. Cette mesure est également nécessaire en cours d'expérience pour positionner la pointe à la hauteur voulue avant de faire une image GSH.

L'approche progressive de la pointe jusqu'à détection du courant tunnel s'appelle la procédure d'auto-approche. Cette procédure nécessite le contrôle de plusieurs paramètres :

- la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon
- la position verticale de la pointe avec une précision micrométrique pour faire l'approche progressive puis avec une précision nanométrique pour contrôler précisément la distance pointe-échantillon.
- la valeur du courant mesuré

L'auto-approche se déroule de la manière suivante : on commence par appliquer une tension de l'ordre de 500 mV (alimentation IPS603, Isotech, connecté en RS232) entre la pointe et le substrat. Ensuite on approche la pointe en plusieurs étapes en utilisant à la fois un déplacement micrométrique pas-à-pas (CMA25PPM, Newstep, connectée en RS232) et un déplacement nanométrique (PicoCube, PI, piloté en analogique). Le pilotage de la céramique piézoélectrique contrôlant la position verticale de la pointe se fait de manière analogique, car le boîtier de commande du système PicoCube ne permet un contrôle suffisamment rapide de la pointe pour faire l'auto-approche. Le contrôle de la voie Z a donc été dissocié de ceux des voies X et Y qui restent en pilotage numérique.

Pour réaliser l'auto-approche, la pointe est approchée de la surface via le déplacement nanométrique, si aucun courant n'est détecté, on utilise le moteur pas à pas micrométrique pour descendre la pointe de quelques microns et

on recommence l'étape précédente. Le courant tunnel est mesuré aux bornes d'une résistance de $10\text{ M}\Omega$ et envoyé à l'ordinateur via une carte d'acquisition (National Instrument). Une fois le courant tunnel détecté, une boucle de rétroaction s'enclenche permettant d'asservir la position de la pointe sur la valeur du courant tunnel. Enfin, la pointe est placée à la hauteur voulue en utilisant le déplacement nanométrique : on modifie la tension appliquée à la céramique piézoélectrique et on contrôle la position en lisant la valeur donnée par le capteur du PicoCube.

La procédure d'auto-approche est simple à décrire mais très difficile à mettre en place. En effet, pour assurer un asservissement de la position de la pointe suffisamment rapide pour ne pas endommager la pointe, il a été nécessaire de faire les mesures à une cadence plus élevée que celle de Windows. Pour cela, il a fallu écrire un pilote de périphérique adapté pour la carte d'acquisition afin d'assurer une régulation efficace de la position de la pointe. Ce pilote de périphérique a été écrit par Fabrice Charra. Grâce à ce développement, on est capable de faire des mesures topographiques de l'échantillon en utilisant la régulation de la position de la pointe sur le courant tunnel. Cependant, la carte d'acquisition utilisée ne permet pas d'obtenir une résolution atomique : seule une résolution de l'ordre de quelques nanomètres peut être obtenue.

Optimisation des réglages

L'étape d'optimisation des réglages doit permettre d'obtenir le signal le plus intense possible. Pour cela, on varie la position de la pointe ainsi que celle de l'objectif directement à partir du signal mesuré. Par conséquent ces réglages se font avec la pointe proche de la surface. Il est donc nécessaire que ces réglages soit entièrement automatisés.

L'optimisation de la position de la pointe se fait en déplaçant la pointe au dessus du spot laser (3.3.3, 113). Pour réaliser ce balayage, il faut contrôler : la hauteur de la pointe, la tension appliquée et la position XY de la pointe (précision nanométrique). On a vu dans la section précédente de quelle manière est contrôlée la hauteur de la pointe. Pour contrôler la tension appliquée, on utilise la même alimentation que précédemment (IPS603, Isotech, connectée en RS232). Pour la position XY de la pointe, on a utilisé le boîtier de contrôle du système de positionnement PicoCube, connecté à l'ordinateur en IEEE-488.

On peut ainsi lire et modifier la position de la pointe, grâce aux capteurs de position de la céramique piézoélectrique.

L'optimisation de la position de l'objectif se fait grâce au tube piézoélectrique (PiFoc P-720, PI, connecté en analogique), connecté à une des sorties analogiques de la carte d'acquisition National Instrument. On déplace l'objectif en faisant varier la tension appliquée sur la céramique du PiFoc et on cherche la position donnant un maximum de signal de nano-EFISHG.

Imagerie

Pour réaliser l'image GSH d'un échantillon, deux paramètres supplémentaires doivent d'être pris en compte : la position XY nanométrique de l'échantillon et le signal mesuré sur le détecteur. La position nanométrique de l'échantillon est contrôlée par la platine de déplacement (NanoView 2axis, MCL, connectée en USB). Via le contrôleur de la platine connecté à l'ordinateur, il est possible de déplacer l'échantillon jusqu'à une position donnée mais également de lire la position réellement atteinte par la platine en temps réel, grâce à des capteurs de position.

Enfin, afin de pouvoir reconstruire l'image de l'échantillon en GSH, il faut enregistrer le signal mesuré dans l'ordinateur. Le détecteur en mode compteur de photons envoie une impulsion de tension à chaque photon détecté. On a donc connecté le détecteur à la carte d'acquisition qui compte le nombre d'impulsions reçues pour un temps d'intégration donné. On a alors accès au nombre de photons par seconde reçu par le détecteur. En augmentant le temps d'intégration, on peut améliorer le rapport signal sur bruit, mais le temps nécessaire pour faire une image devient vite très long. Pour exemple, l'enregistrement (aller-retour) d'une image de 100×100 pixels, avec un temps d'intégration de 150 ms prend 50 minutes.

On vient de voir la liste exhaustive des différents appareils à contrôler pour automatiser l'expérience, résumée sur la figure B.1. Le pilotage de chaque appareil individuellement est assez simple. La complexité vient ici du nombre d'appareils à contrôler ainsi que de la diversité de langages de communication. Pour ne pas avoir à utiliser 7 logiciels différents pour contrôler l'expérience, on a développé au laboratoire un unique logiciel permettant de piloter tous ces appareils. Ce logiciel a été développé avec l'aide précieuse de Fabrice Charra.

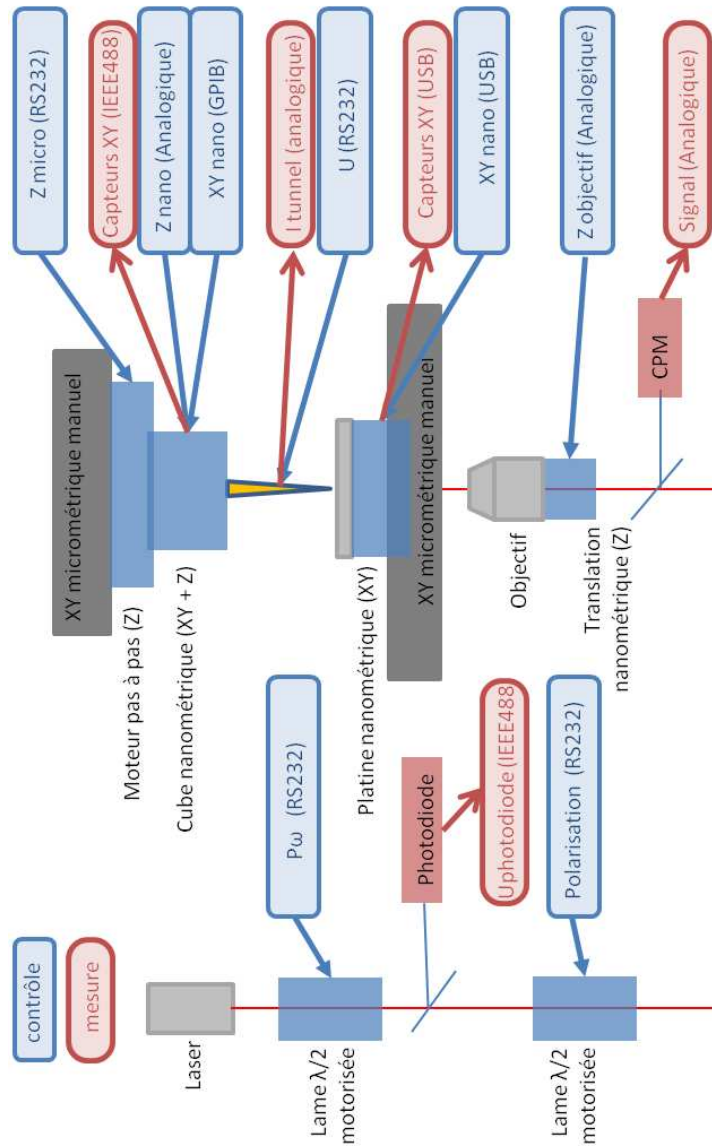


FIGURE B.1 – Schéma récapitulatif de l'automatisation de l'expérience. En bleu, on retrouve tous les dispositifs de pilotage mis en place. En rouge, sont matérialisés les différentes mesures qui sont réalisées et utilisées dans le logiciel de pilotage.

Logiciel de pilotage et interface utilisateur

Le logiciel développé comporte une interface graphique composée de 7 onglets, chacun étant dédié à un réglage ou à un type d'expérience en particulier. On détaillera rapidement le fonctionnement et l'utilité de chacun de ces onglets.

Auto-approche

Le premier onglet (Figure B.2) est nommé "Analog Output" car il regroupe une grande partie des appareils nécessitant un traitement analogique, et notamment toute la partie concernant l'auto-approche. Les traitements analogiques sont réalisés par la carte d'acquisition, qui fait les conversions analogique-digitale et digitale-analogique. Le bouton "Measure" (1) permet ainsi d'initialiser la carte et de lancer la mesure du courant tunnel, qui s'affiche dans la barre (2). Ensuite le bouton "Regulate" (3) permet de mettre en route la régulation de la position de la pointe sur la valeur de consigne du courant tunnel. L'élongation de la céramique piézoélectrique s'affiche alors dans la barre (4). On dispose en dessous de cette barre, de boutons permettant de contrôler manuellement la position verticale de la pointe, lorsque celle-ci n'est pas en régulation. Enfin à droite, le bouton "Approach"(5) permet de lancer l'auto-approche en activant le moteur pas à pas qui, à chaque cycle de l'auto-approche, avance du nombre de pas défini en (6). On a également accès à tous les paramètres utiles à la régulation : la tension (7), le gain (8) et le courant de consigne (9). L'onglet permet également de définir certains des paramètres physique liés à l'expérience que l'on souhaite réaliser, comme le choix de l'objectif, de la polarisation linéaire ou axiale (10), ou encore le signal à mesurer (GSH ou courant tunnel) (11). Cela permet de définir dans le programme les valeurs de calibration liées à ces choix expérimentaux.

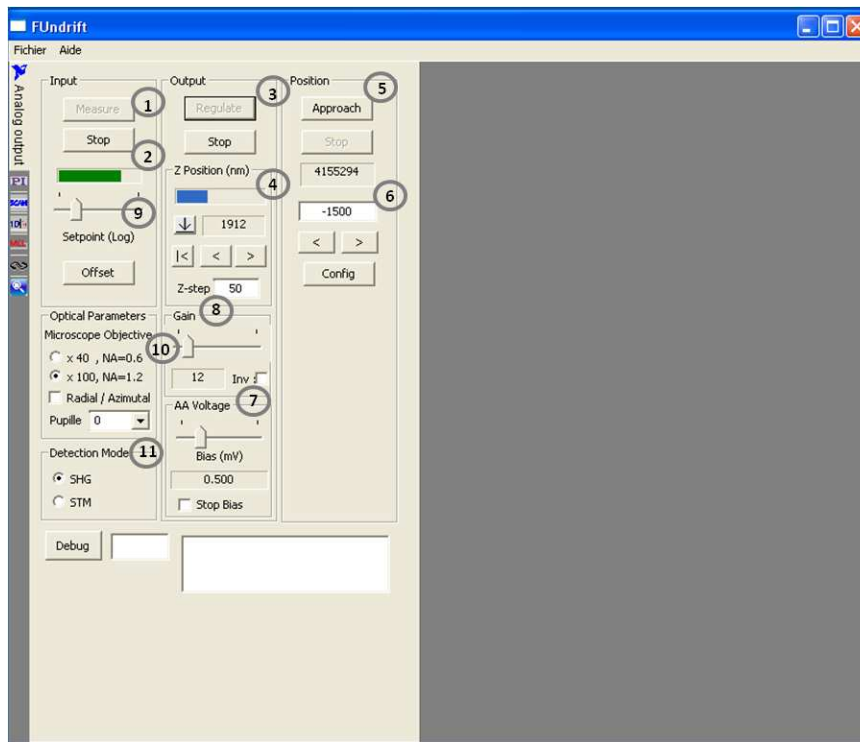


FIGURE B.2 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Analog Out" permettant de contrôler l'auto-approche.

Réglage de la pointe

Le deuxième onglet, nommé "Tip Scan", est dédié à l'étape d'optimisation de la position de la pointe par rapport au spot laser. Il regroupe tous les paramètres du balayage : dimensions (1), temps d'intégration (2), nombre de pixels de l'image (3), position du centre de l'image (4). Des barres d'avancement (5) permettent de visualiser la progression de l'image, qui est également affichée en direct dans les deux fenêtres de droite (6) (correspondant au balayage de gauche à droite et de droite à gauche). La zone de balayage est représentée sur le dessin (7) en fonction du débattement maximum de la pointe. Lorsque l'on a terminé la balayage de la zone sélectionnée, il suffit de repérer sur l'image l'endroit où le signal est maximal et de cliquer dessus pour enregistrer automatiquement la position de la pointe correspondant à ce maximum dans les cases (8). Le bouton "do it" (9) permet de ensuite de placer la pointe à cette

position précise. On a également inséré dans cet onglet, la visualisation du courant tunnel (10) ainsi que les réglages de la tension appliquée (11) et de la distance pointe-échantillon (12). Deux autres modules situés en bas de l'onglet permettent d'afficher le signal mesuré (13) ainsi que la puissance incidente sur l'échantillon (14), calculée en fonction de la puissance mesurée par la photodiode, de l'objectif utilisé et de la polarisation choisie.

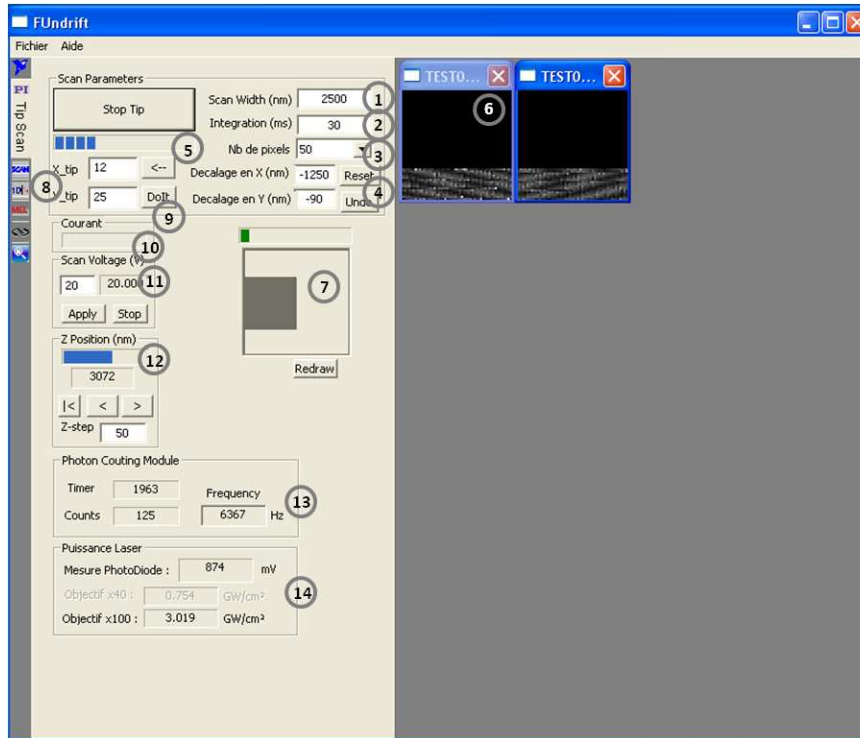


FIGURE B.3 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Tip Scan" permettant de contrôler le balayage de la pointe.

Balayage de l'échantillon

Le troisième onglet, nommé "Sample Scan" est lié à la réalisation de l'image GSH de l'échantillon. Il est fait sur le même modèle que l'onglet précédent, avec les mêmes réglages et les mêmes mesures. La seule différence est que la pointe reste fixe et que c'est l'échantillon que l'on déplace.

A la fin de chaque balayage, l'image GSH est automatiquement sauvegarder sur l'ordinateur sous la forme d'un tableau de données, afin d'être traité ultérieurement avec le logiciel Matlab.

Après avoir fait une première image, on peut en utilisant les boutons clic gauche et clic droit de la souris réaliser des zooms avant et arrière sur l'image. Cela permet très facilement de venir étudier une structure particulière de l'échantillon.

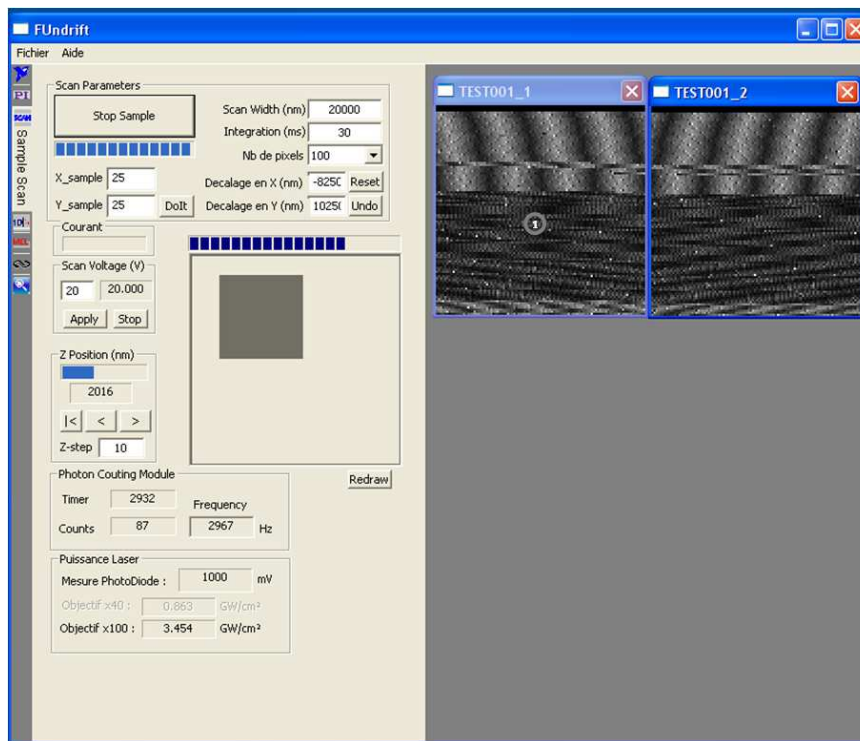


FIGURE B.4 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Sample Scan" permettant de contrôler le déplacement de l'échantillon pour réaliser les images en GSH.

Mode spectroscopique (Scan 1D)

Le quatrième onglet, nommé "Scan 1D", concerne des mesures de type spectroscopie, par analogie avec les fonctionnalités existantes sur la plupart des STM. Il s'agit de modes dans lesquels on mesure le signal GSH en fonction d'un paramètre variable, par exemple la tension ($I_{GSH} = f(U)$), la distance pointe - échantillon ($I_{GSH} = f(z)$), ou encore la position de l'objectif ($I_{GSH} = f(z_{objectif})$). Ces modes spectroscopiques permettent d'automatiser les mesures de dépendance du signal vis à vis de ces paramètres et ainsi de gagner énormément de temps par rapport à une mesure manuelle.

Là encore tous les paramètres utiles sont réglables depuis cet onglet "Scan 1D" : le choix du paramètre variable (1), l'amplitude de variation (2), le temps d'intégration (3) et le nombre de pixels (4). La courbe obtenue est affichée dans la fenêtre qui apparaît sur la droite (5). L'évolution du signal peut être suivie en direct dans le module de comptage de photons (6). Les contrôles du courant tunnel (7), de la tension (8) et la position z de la pointe (9) sont également accessibles.

Pour le moment, seuls ces 3 modes sont accessibles mais 2 autres modes sont en cours de développement : la variation automatique de la puissance incidente et la variation automatique de la polarisation.

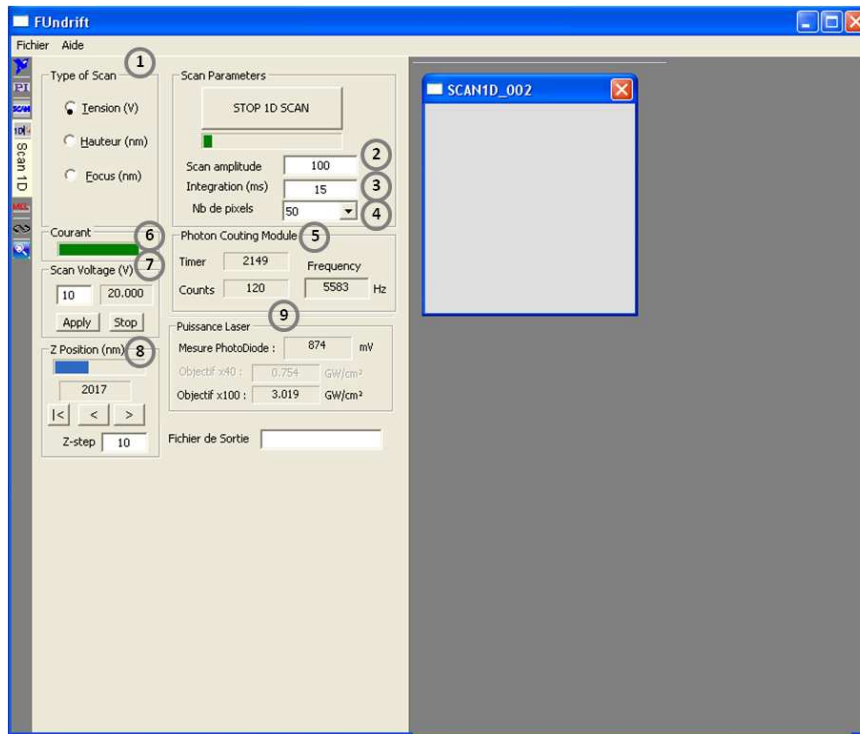


FIGURE B.5 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Scan 1D" permettant de travailler dans différents modes spectroscopiques.

Contrôle de la platine de nanositionnement MCL

Cet onglet "Sample XY" concerne uniquement le contrôle de la platine de positionnement nanométrique de l'échantillon. La platine est automatiquement détectée (1) et fournit en temps réel la valeur des capteurs de position de la partie mobile (2). On a également implémenté des boutons permettant de déplacer la platine soit à une position relative (3) par rapport à la position actuelle, soit à une position absolue (4) définie par ses coordonnées (x,y) dans le repère de la platine.

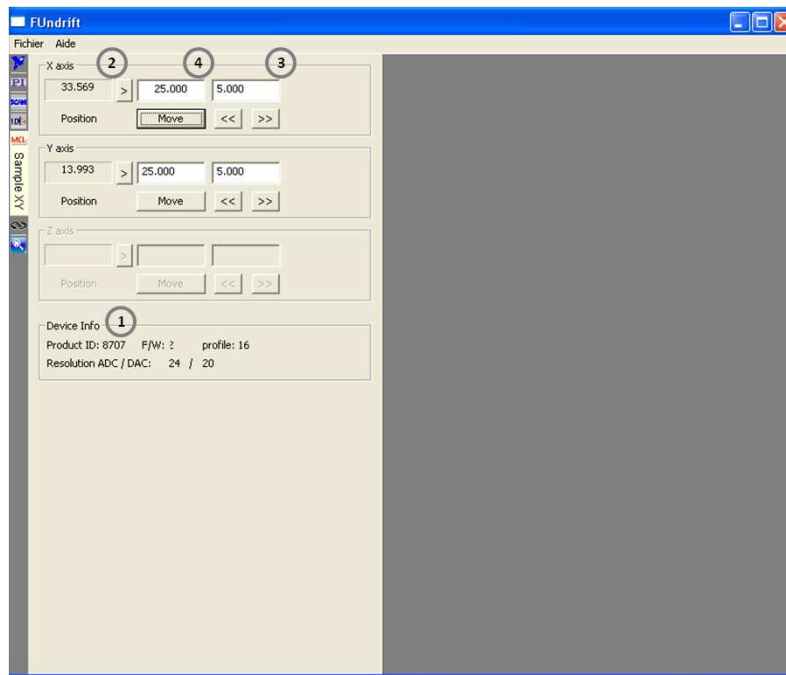


FIGURE B.6 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Sample XY" permettant de contrôler la position de l'échantillon.

Contrôle des différents moteurs pas-à-pas (Newstep)

Cet onglet "Stepper motor" regroupe le pilotage des moteurs Newstep connectés à l'ordinateur en RS232. Les différents appareils (NSR1 pour la lame demi-onde et la polarisation et le CMA25PPM pour la position verticale de la pointe) sont connectés à l'ordinateur sur le même port COM. Le logiciel permet de repérer et d'initialiser les différents appareils (en cliquant sur le bouton "scan" (1)) et d'afficher la position actuelle du moteur. Sur la figure B.7, on voit le sous-onglet du moteur pas à pas défini comme moteur pour l'auto-approche (2). Le déplacement du moteur se fait soit de façon absolue soit de façon relative (3). Sur la copie d'écran (Figure B.7), on voit le sous-onglet du moteur utilisé pour contrôler la puissance incidente du laser. On y retrouve les mêmes réglages de la position du moteur mais également les modules de mesure de la puissance (4), et du signal GSH (5) : de cette façon il est possible de tourner le moteur jusqu'à obtenir la densité de puissance souhaitée sur l'échantillon et de contrôler en même temps la valeur du signal.

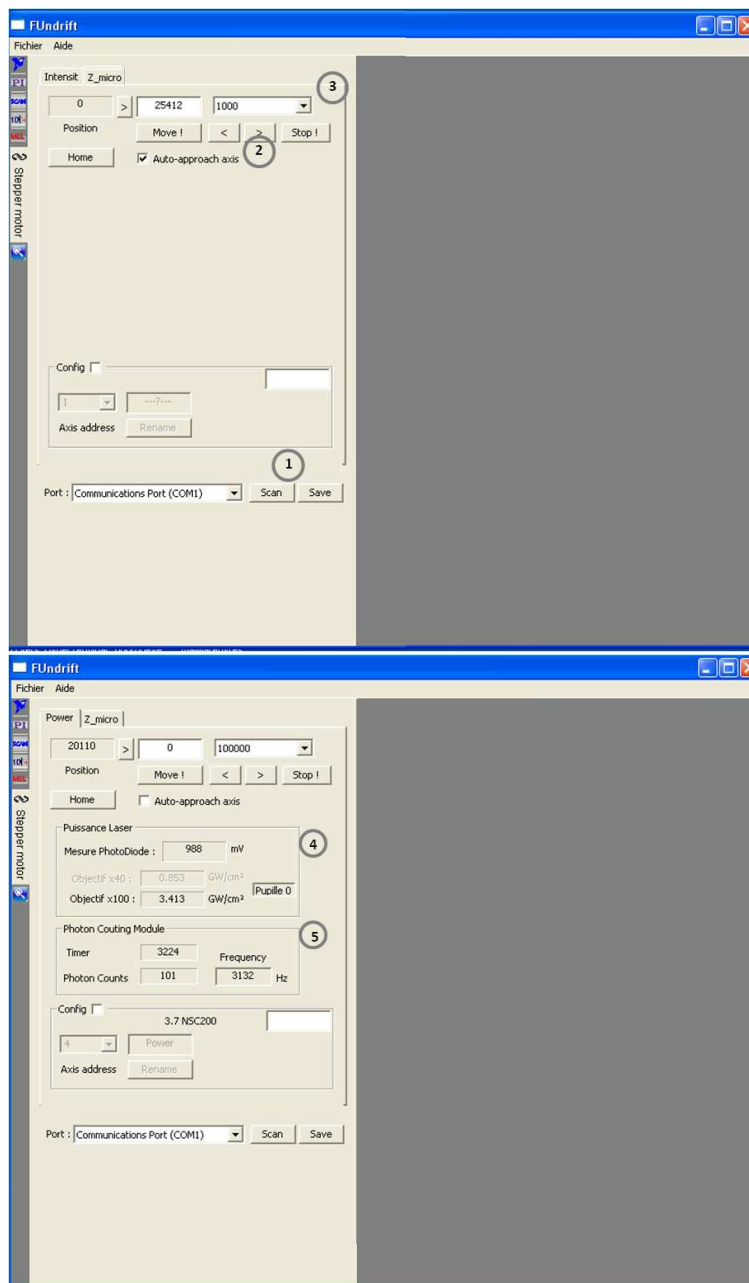


FIGURE B.7 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : sous-onglet "Z micro", permettant de contrôler le moteur pas à pas et sous-onglet "power" permettant de contrôler la puissance incidente grâce au support motorisé NSR1.

Contrôle du positionnement de l'objectif (PiFoc)

Le dernier onglet, nommé "Focus Setup" regroupe le pilotage de la céramique piézoélectrique contrôlant la position verticale de l'objectif (PiFoc). Un curseur (1) permet de déplacer l'objectif avec un débattement de $14\mu\text{m}$ avec une précision de 3nm . On a également ajouté dans cet onglet le contrôle de la tension appliquée (2) et la mesure du signal (3). Ainsi on peut facilement déplacer l'objectif jusqu'à obtenir le signal maximum, sans avoir à changer d'onglet.

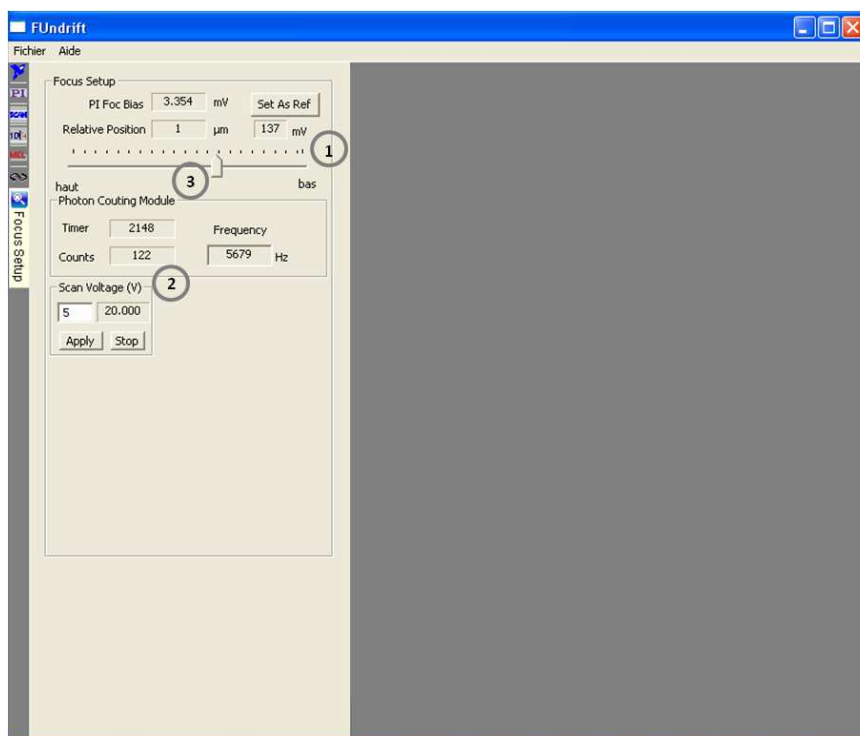


FIGURE B.8 – Copie d'écran de l'interface utilisateur développée pour contrôler l'expérience de nanoEFISHG : onglet "Focus" permettant de contrôler la céramique piézoélectrique de l'objectif de microscope.

Ce logiciel, déjà très complet, est encore en développement afin de faciliter les réglages et l'acquisition des images GSH.

Annexe C

Ingénierie du champ électromagnétique et diagramme de rayonnement associé

Focalisation de faisceau de polarisation linéaire, radiale et azimutale

Dans cette annexe, on va s'intéresser au calcul à la distribution du champ électromagnétique proche du plan focal, dans le cas d'un faisceau laser de polarisation donnée, focalisé à l'aide d'une lentille aplanétique de grande ouverture numérique. Du fait des grands angles d'incidence du faisceau fortement focalisé, ces calculs ne pourront pas se faire dans le cadre de l'approximation dipolaire. Les résultats de ces calculs, basés sur la théorie développée par Richards et Wolf [1], sont extraits des références [2, 3].

La distribution de champ $\vec{E}(\rho, \phi, z)$ aux abords du plan focal d'un objectif d'ouverture numérique (ON) peut s'écrire en utilisant le formalisme du spectre angulaire ((ρ, ϕ, z) est le système de coordonnées cylindriques de l'échantillon situé dans le plan focal) :

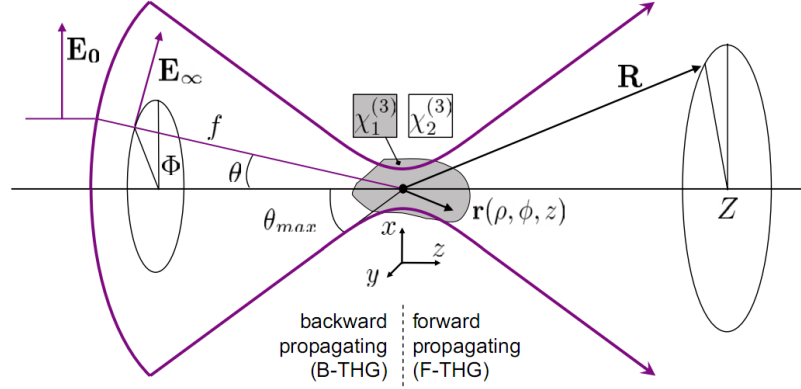


FIGURE C.1 – Schéma résumant les notations utilisés dans le calcul, et notamment les différents systèmes de coordonnées. Extrait de [3]

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = \frac{ik_\omega f e^{-ik_\omega f}}{2\pi} \int_0^{\theta_m} \int_0^{2\pi} e^{-ik_\omega z \cos(\theta)} e^{-ik_\rho \sin(\theta) \cos(\Phi - \phi)} \sin(\theta) \vec{E}_\infty(\theta, \Phi) d\Phi d\theta \quad (\text{C.1})$$

avec $E_0(\theta, \Phi)$ la distribution de champ qui entre dans l'objectif de microscope, $k = k_\omega = 2\pi\omega/n_\omega$ le vecteur d'onde, n_ω l'indice de réfraction du milieu à la pulsation ω , f la distance focale de l'objectif, $\theta_{max} = \sin^{-1}(NA/n)$ l'angle maximum de collection de l'objectif.

(ρ, θ, z) sont les coordonnées cylindrique près du plan focal.

Les formules C.1 et ?? permettent de calculer le champ focalisé de n'importe quel champ incident $E_0(\theta, \Phi)$, à travers la lentille de focale f et d'ouverture numérique $NA = n \sin \theta_{max}$.

La double intégrale C.1 peut être réduite à une intégrale à une seule dimension en faisant intervenir les fonction de Bessel J_n . Pour simplifier l'écriture du champ dans les différents modes étudiés, on utilise la notation suivante :

$$I_{lmn}^{\alpha\beta}(\rho, z) = \int_\alpha^\beta f_w(\theta) (\cos \theta)^{1/2} \sin^m \theta \cos^n \theta J_l(k\rho \sin \theta) e^{ikz \cos \theta} d\theta \quad (\text{C.2})$$

avec $f_w(\theta) = \exp(-(\sin(\theta)/(f_0 \sin \theta_{max}))^2)$ le facteur de remplissage de la pupille d'entrée de l'objectif qui prend en compte le rapport f_0 entre la taille du faisceau (w_0) et la pupille d'entrée de l'objectif ($f \sin \theta_{max}$). $f_w(\theta)$ est aussi appelé la fonction d'apodisation.

On introduit également les notations suivantes :

$$I_{lmn} = I_{lmn}^{0\theta_{max}} ; E_1 = \frac{ikf}{2} E_0 e^{-ikf} ; E_2 = \frac{ikf^2}{2w_0} E_0 e^{-ikf} \quad (C.3)$$

On peut maintenant écrire la distribution de champ près du plan focal pour les polarisations linéaire (mode Hermite-Gaussien HG_{00}), radiale (mode Laguerre-Gaussien LG_{01}^{rad}) et azimutale (mode Laguerre-Gaussien LG_{01}^{azi}) :

Polarisation linéaire : mode HG_{00} :

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = E_1 \begin{bmatrix} I_{010} + I_{011} + (I_{210} - I_{211}) \cos(2\phi) \\ (I_{210} - I_{211}) \sin(2\phi) \\ -2iI_{120} \cos(\phi) \end{bmatrix} \quad (C.4)$$

Polarisation radiale : mode LG_{01}^{rad} :

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = E_2 \begin{bmatrix} 4iI_{121} \cos(\phi) \\ 4iI_{121} \sin(\phi) \\ -4I_{030} \end{bmatrix} \quad (C.5)$$

Polarisation azimutale : mode LG_{01}^{azi}

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = E_2 \begin{bmatrix} 4iI_{120} \sin(\phi) \\ -4iI_{120} \cos(\phi) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (C.6)$$

Polarisation induite à 2ω

La polarisation induite à 2ω s'écrit de manière générale :

$$\vec{P}_{2\omega} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)\vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \quad (\text{C.7})$$

Comme on l'a vu dans le chapitre 2 (équation 2.13, page 51), dans le cas d'un ensemble de molécules orientées dans un champ statique dirigé selon l'axe Z, $\vec{P}_{2\omega}$ peut se mettre sous la forme :

$$\vec{P}_{2\omega} \simeq \frac{1}{2}\varepsilon_0 \frac{N\beta_{iii}}{5} \frac{\mu_0 E_0}{kT} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 & 0 \\ 1/3 & 1/3 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X E_X \\ E_Y E_Y \\ E_Z E_Z \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad (\text{C.8})$$

en posant $d = \frac{1}{6}\varepsilon_0 \frac{N\beta_{iii}}{5} \frac{\mu_0 E_0}{kT}$, on peut écrire simplement

$$\begin{cases} P_{2\omega}^X = 2dE_X E_Z \\ P_{2\omega}^Y = 2dE_Y E_Z \\ P_{2\omega}^Z = d(E_X^2 + E_Y^2) + 3dE_Z^2 \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

avec E_X , E_Y et E_Z les composantes du champ électromagnétique incident au niveau de l'échantillon. Ces différentes composantes de champ, pour les faisceaux de polarisation linéaire, radiale et azimutale fortement focalisés, sont données par les expressions C.4, C.5 et C.6.

Propagation du champ induit à 2ω

D'après les équations de Maxwell, l'équation de propagation de la lumière s'écrit :

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \vec{E}(\vec{R}) - k^2 \vec{E}(\vec{R}) = i\omega\mu_0 \vec{j}_e(\vec{R}) \quad (\text{C.10})$$

avec $\vec{j}_e(\vec{R})$ la distribution volumique de la densité de courant induite.

Par définition, l'opérateur de Green dyadique $\overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r})$ pour le champ électrique vérifie :

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r}) - k^2 \overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r}) = \overleftrightarrow{I} \delta(\vec{R} - \vec{r}) \quad (\text{C.11})$$

avec \overleftrightarrow{I} le tenseur dyadique unitaire. La première colonne du tenseur \overleftrightarrow{G} correspond au champ créé par une source ponctuelle dirigée selon l'axe X, la deuxième colonne au champ créé par une source ponctuelle dirigée selon l'axe Y, et la troisième colonne au champ créé par une source ponctuelle dirigée selon l'axe Z. La fonction de Green dyadique est donc une notation compacte de trois fonctions de Green vectorielles.

On peut maintenant écrire le champ $\vec{E}(\vec{R})$ rayonné en un point \vec{R} par une source \vec{j}_e en fonction de l'opérateur de Green dyadique :

$$\vec{E}(\vec{R}) = \vec{E}_0(\vec{R}) + i\omega\mu\mu_0 \int_V \overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r}) \vec{j}_e(\vec{r}) dV \quad R \notin V \quad (\text{C.12})$$

avec $\vec{E}_0(\vec{R})$ la solution homogène ($\vec{j}_e(\vec{r}) = 0, \forall r$).

Ainsi, le champ rayonné à 2ω $\vec{E}_{2\omega}(\vec{R})$ en un point \vec{R} de l'espace ($R \notin V$) par un volume source V , caractérisé par une polarisation induite à 2ω $\vec{P}_{2\omega}(\vec{r}) \forall r \in V$, s'exprime de la façon suivante en fonction de l'opérateur de Green dyadique :

$$\vec{E}_{2\omega}(\vec{R}) = (2\omega)^2 \mu_0 \int_V \overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r}) \vec{P}_{2\omega}(\vec{r}) dV \quad R \notin V \quad (\text{C.13})$$

Pour calculer le champ rayonné à 2ω , il faut donc connaître l'opérateur de Green dyadique. Cet opérateur peut s'exprimer en fonction de la fonction de Green scalaire de l'espace libre $G_0(\vec{R}, \vec{r})$ par la formule suivante (pour la démonstration de cette formule, on peut se référer à la référence [2], page 29) :

$$\overleftrightarrow{G}(\vec{R}, \vec{r}) = \left[\overleftrightarrow{I} + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right] G_0(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{C.14})$$

On rappelle que la fonction de Green scalaire de l'espace libre correspond à une onde sphérique :

$$G_0(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{e^{\pm ik|\vec{R}-\vec{r}|}}{4\pi|\vec{R}-\vec{r}|} \quad (\text{C.15})$$

On aboutit à l'expression du champ rayonné à 2ω par l'échantillon de volume V et de polarisation induite à 2ω , $\vec{P}_{2\omega}(\vec{r}) \forall r \in V$:

$$\vec{E}_{2\omega}(\vec{R}) = \frac{-4\pi(2\omega)^2}{c^2} \iiint_V \left[\overleftrightarrow{I} + \frac{1}{k_{2\omega}^2} \nabla \nabla \right] G_0(\vec{R}, \vec{r}) \vec{P}_{2\omega}(\vec{r}) dV \quad (\text{C.16})$$

Dans le système de coordonnées cartésiennes, l'opérateur de Green s'écrit :

$$\left[\vec{I} + \frac{1}{k_{2\omega}^2} \nabla \nabla \right] G_0(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{k^2} \begin{pmatrix} k^2 + \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} & k^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} & k^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} G_0(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{C.17})$$

Calcul de la puissance rayonnée à 2ω

Si on s'intéresse au rayonnement en champ lointain, on peut faire l'approximation $|\vec{R} - \vec{r}| = |\vec{R}| - \frac{\vec{R} \cdot \vec{r}}{|\vec{R}|}$. On obtient avec \vec{R} dans le système de coordonnées sphériques (R, θ, Φ) et \vec{r} dans le système de coordonnées cylindrique de l'échantillon (ρ, ϕ, z) (voir schéma représenté figure C.1) :

$$\vec{R} = R \sin(\theta) \cos(\Phi) \vec{x} + R \sin(\theta) \sin(\Phi) \vec{y} + R \cos(\theta) \vec{z} \quad (\text{C.18})$$

$$\vec{r} = \rho \cos(\phi) \vec{x} + \rho \sin(\phi) \vec{y} + z \vec{z} \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{\vec{R} \cdot \vec{r}}{|\vec{R}|} = \rho \sin \theta \cos \Phi \cos \phi + \rho \sin \theta \sin \Phi \sin \phi + z \cos \theta \quad (\text{C.20})$$

En reprenant les équations C.16 et C.17 dans le cadre de l'approximation de champ lointain, le champ rayonné à grande distance $\vec{E}_{2\omega}^{CL}(\vec{R})$ s'écrit :

$$\vec{E}_{2\omega}^{CL}(\vec{R}) = \frac{-(2\omega)^2}{c^2} \frac{e^{\pm i k_{2\omega} |\vec{R}|}}{|\vec{R}|} \iiint_V e^{-i k_{2\omega} \frac{\vec{R} \cdot \vec{r}}{|\vec{R}|}} [M] \vec{P}_{2\omega}(\vec{r}) dV \quad (\text{C.21})$$

avec

$$[M] = \begin{pmatrix} 1 - \cos^2 \Phi \sin^2 \theta & -\sin \Phi \cos \Phi \sin^2 \theta & -\cos \Phi \sin \theta \cos \theta \\ -\sin \Phi \cos \Phi \sin^2 \theta & 1 - \sin^2 \Phi \sin^2 \theta & -\sin \Phi \sin \theta \cos \theta \\ -\cos \Phi \sin \theta \cos \theta & -\sin \Phi \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (\text{C.22})$$

Finalement $\mathcal{P}^{2\omega}(\theta, \Phi)$ la puissance rayonnée en champ lointain à 2ω dans la direction $\vec{R} = (\theta, \Phi)$ s'écrit :

$$\mathcal{P}^{2\omega}(\theta, \Phi) = \|\vec{E}_{2\omega}^{CL}(\vec{R})\|^2 \quad (\text{C.23})$$

Cette expression de la puissance rayonnée à 2ω a été calculée numériquement (code écrit sous Visual Basic 6.0) afin de calculer le diagramme de rayonnement d'un échantillon de polymère orienté (par la méthode de Corona Poling) en fonction de la polarisation incidente utilisée : linéaire, radiale, azimutale. On a également pu calculer le signal GSH attendu en intégrant la puissance rayonnée sur l'ensemble des directions (θ, Φ) collectées par l'objectif de microscope. Ces résultats de ces calculs sont présentés dans le chapitre 4.

Bibliographie

- [1] RICHARDS B. *et* WOLF E. *Electromagnetic Diffraction In Optical Systems .2. Structure of the Image Field In An Aplanatic System*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-mathematical and Physical Sciences **253**, 358–379 (1959).
- [2] NOVOTNY L. *et* HECHT B. *Principles of nano-optics* (Cambridge Univ. Press, 2006).
- [3] OLIVIER N. *et* BEAUREPAIRE E. *Third-harmonic generation microscopy with focus-engineered beams : a numerical study*. Optics Express **16**, 14703–14715 (2008).

