



HAL
open science

Étude de la génération de rayonnement optique de seconde harmonique dans les systèmes nanométriques et fabrication des sondes optiques pour le champ proche

Abdallah Slablab

► To cite this version:

Abdallah Slablab. Étude de la génération de rayonnement optique de seconde harmonique dans les systèmes nanométriques et fabrication des sondes optiques pour le champ proche. Autre [cond-mat.other]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2010. Français. NNT : 2010DENS0045 . tel-00678485

HAL Id: tel-00678485

<https://theses.hal.science/tel-00678485>

Submitted on 13 Mar 2012

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
Spécialité : Sciences Physiques



présentée et soutenue publiquement par

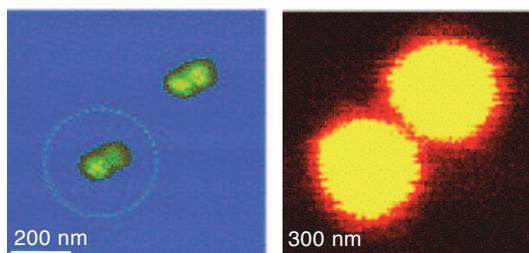
Abdallah SLABLAB

pour obtenir le grade de Docteur de L'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Le 8 Décembre 2010

Sujet :

ÉTUDE DE LA GÉNÉRATION DE RAYONNEMENT OPTIQUE DE
SECONDE HARMONIQUE DANS LES SYSTÈMES NANOMÉTRIQUES
ET FABRICATION DES SONDES OPTIQUES POUR LE CHAMP
PROCHE.



Soutenue le XX
devant le jury composé de :

M. MICHEL BROYER
M. SERGE HUANT
MME CÉLINE FIORINI
M. YANNICK DE WILDE
M. VINCENT JACQUES
M. JEAN-FRANÇOIS ROCH

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse





Introduction

Lorsque l'on éclaire fortement un milieu, la réponse de celui-ci peut devenir non linéaire, entraînant la génération d'harmoniques. Le premier terme du second ordre correspond à l'émission de lumière à la fréquence double du rayonnement incident, avec une amplitude proportionnelle à la susceptibilité électrique d'ordre deux du matériau. Ce processus non-linéaire de doublage de fréquence est appelé *génération de seconde harmonique* (GSH). Il repose sur la diffusion non-linéaire de la lumière et il produit un rayonnement cohérent. La première observation d'un phénomène de génération de seconde harmonique a été réalisée par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu de temps après l'invention du laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis [46]. Le rendement de conversion du faisceau incident ($\lambda=694,3\text{nm}$) en un rayonnement de seconde harmonique ($\lambda\sim 347,1\text{ nm}$) était alors très faible, de l'ordre de 10^{-8} .

Aujourd'hui la génération de seconde harmonique est à la base de nombreuses applications. Au-delà des applications en optique non linéaire (laser), la GSH est utilisée pour le développement de nouvelles techniques de microscopie [124], [33]. En effet, la microscopie GSH présente des avantages ou plutôt des aspects complémentaires, par rapport à d'autres microscopies comme la microscopie confocale ou à deux photons. La microscopie GSH comme la fluorescence à deux photons conduit à une très bonne résolution spatiale, car l'excitation à deux photons n'a lieu que dans un petit volume centré sur le point de focalisation du faisceau de pompe. Ainsi le signal collecté provient seulement de ce volume excité, ce qui limite le bruit de fond. De plus, l'utilisation d'une radiation infrarouge pour l'excitation augmente la profondeur de pénétration dans les milieux diffusants, comme par exemple les tissus biologiques, tout en limitant leur photodestruction. Contrairement à la fluorescence ou à la diffusion linéaire de lumière, le spectre d'émission du rayonnement de seconde harmonique est bien séparé du spectre d'excitation, ce qui permet un filtrage spectral efficace et donc un meilleur contraste. On peut ainsi isoler facilement le rayonnement émis par l'échantillon. La microscopie GSH montre aussi une grande sensibilité à la symétrie et l'orientation des systèmes sondés, ce qui permet de fournir des informations uniques sur les ordres orientationnels moléculaires, celui de nanoparticules ou encore l'organisation de macromolécules dans des systèmes biologiques (membranes, cellules,...) [79], [44].

Parallèlement, la fabrication de nanosources de lumière avec les plus petites dimensions possibles et une efficacité de rayonnement optimisée est devenue un des

axes important de la recherche actuelle. De telles sources permettent d'envisager des applications telles de nouvelles nano-sondes de champs électromagnétiques, en les renfermant dans microcavité, ainsi on crée des cavités à très fort facteur de qualité, des détecteurs, en optique intégrée ou encore comme marqueurs biologiques. Dans ce contexte, plusieurs sources de génération de seconde harmonique ont vu le jour, parmi lesquelles on trouve des nanocristaux inorganiques telles que : $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [23], ZnO [55], BaTiO_3 [53], KNbO_3 [74]. On trouve aussi les nanocristaux moléculaires organiques tels que : CMONS [28]. Des résultats récents ont également montré la possibilité d'obtenir un rayonnement GSH par des nanoparticules semi-conductrices de CdTe [122] ou encore par des nanoparticules métalliques [34]. Notons que certaines de ces nanosources présentent des difficultés liées à leur photostabilité. Par exemple, les nanocristaux moléculaires se dégradent sous excitation intense, les nanocristaux de KNbO_3 dont la synthèse en taille nanométrique est difficile, ou encore ceux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ dont l'oxydation influence le signal émis, et le rend si l'on veut l'utiliser comme un marqueur biologique.

Dans ce contexte, notre approche a été de partir d'un matériau bien connu en optique non-linéaire, le KTiOPO_4 (KTP), et nous avons cherché à obtenir des nano-objets à partir de ce matériau. Le KTP est un matériau très utilisé en optique du fait de sa réponse non-linéaire importante, sa bonne tenue aux flux et la possibilité de réaliser la condition d'accord de phase pour un large domaine spectral. Une étude optique complète de nanoparticules individuelles de KTP a été réalisée, lors du travail de thèse de Le Xuan Loc [116]. La taille de ces nanoparticules variaient entre 30 et 100 nm, et elle étaient utilisées dans des conditions ambiantes, où les particules sont exposées à l'air libre et à température ambiante. Le résultat de ces analyses montrent une photostabilité parfaite de l'émission de seconde harmonique, sous excitation femtoseconde. De plus il apparaît que les coefficients caractérisant la réponse non-linéaire du second ordre pour le cristal de KTP massif peuvent encore être utilisés pour des particules dans cette gamme de tailles.

A la suite de la thèse de Le Xuan Loc, nous nous sommes posés les questions suivantes : en vue d'applications réalistes, peut-on obtenir des nanocristaux de KTP avec une forte concentration ? Peut-on obtenir des petites tailles de nanocristaux (type. 30 nm) de façon contrôlée ? Peut-on rendre ces nanocristaux de KTP luminescents pour une microscopie bimodales ? Peut-on réaliser une nanosource métallique de GSH efficace ? Peut-on utiliser la GSH d'un nanocristal de KTP pour mettre au point une nouvelle microscopie de champ proche, fondée sur l'utilisation d'une pointe AFM fonctionnalisée pour mesurer localement et vectoriellement un champ électromagnétique ?.

Mon travail de thèse qui avait pour but de répondre à ces questions posées à la suite de la thèse de Le Xuan Loc. Les principales réponses sont développées dans ce manuscrit. Outre le défi technologique que représente l'élaboration et l'étude d'un tel système à l'échelle nanométrique, notre choix d'étudier des nanocristaux de KTP est motivé par plusieurs facteurs. Après avoir validé cette technique, nous pouvons l'appliquer à d'autres structures et nanocristaux afin de faire une comparaison en

terme d'efficacité d'émission, de stabilité, ... Nous nous sommes ainsi intéressés à des structures telle que les nanoparticules d'or.

Plan de la thèse

Dans le but de fabriquer des sondes optiques de champ proche utilisant des nanocristaux non-linéaires de taille nanométrique, nous avons cherché à étudier plus en détails le signal GSH émis par les nanocristaux de KTP. Nous avons aussi tenté d'obtenir des nanocristaux plus petits en taille. Ainsi nous avons étudié optiquement des nanocristaux de KTP issus d'une autre technique de synthèse. En plus de l'étude de la GSH dans les nanocristaux de KTP, nous avons aussi étudié la GSH issu d'autres nanoparticules en l'occurrence les dimères d'or. Au final nous montrerons que les nanocristaux de KTP peuvent être utiliser comme des sondes vectorielles locales de champ électromagnétique.

Cette partie de travail de thèse a eu notamment pour but de compléter l'étude effectuée dans le cadre de la thèse de Le Xuan Loc et de proposer des nouvelles nano-sondes à base des cristaux non-linéaires. Dans un premier temps, nous avons étudié optiquement des nanocristaux de KTP isolés issus d'une technique de synthèse par flux produit par la société "Cristal Laser". Nous avons pour cela utiliser un microscope à force atomique (AFM) pour avoir une information sur la taille des nanocristaux. Ce dernier étant couplé à un microscope optique, il permet d'obtenir des mesures simultanées en optique et en topographique. Nous avons utilisé la méthode de l'analyse polarimétrique des signaux de GSH ainsi que la méthode de l'imagerie défocalisée, qui avaient déjà été développées dans notre laboratoire, afin de caractériser l'orientation des nanocristaux dans l'espace.

Ensuite, nous avons étudié optiquement et topographiquement des nanocristaux de KTP produit par nos collaborateurs de l'Ecole polytechnique, issus d'une synthèse chimique dite de co-précipitation. La particularité de cette technique qu'elle produit une grande quantité de nanocristaux de KTP. Dans le but d'obtenir des particules bimodales, ces dernières elles étaient dopées par des ions de Lanthanide, ainsi on obtient deux longueurs d'onde d'émissions différentes (signal de GSH issu de la matrice de KTP et un signal de fluorescence issu de dopant).

Après avoir étudié les nanocristaux de KTP, nous avons mis en évidence une nouvelle nanosource de GSH utilisant des nanoparticules métalliques. Nous nous intéresserons à l'étude de la génération de seconde harmonique issue des nanoparticules métalliques sphériques en particulier un structure formée par deux nanoparticules d'or collées, qu'on appellera "dimère d'or". Ici nous avons démontré que lorsqu'un dimère d'or est par un laser intense, un fort rayonnement de GSH est émis.

Dans la dernière partie, nous avons réaliser une expérience préliminaire utilisant les nanocristaux de KTP pour sonder localement le champ électromagnétique d'une nanostructure. Ici il s'agit du champ existant autour d'une particule métallique accrochée au bout d'une pointe AFM.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Génération de seconde harmonique de KTiOPO_4 | 9 |
| 1.1 | Introduction | 9 |
| 1.2 | Génération de seconde harmonique | 12 |
| 1.3 | La génération de seconde harmonique des nanocristaux de KTiOPO_4 | 15 |
| 1.3.1 | Détection du signal GSH | 17 |
| | Montage expérimental | 17 |
| 1.3.2 | Voies de synthèse des cristaux de KTP | 21 |
| | Nanocristaux KTP synthétisés "Cristal Laser" | 21 |
| | Préparation de l'échantillon | 24 |
| | Signal GSH des nanocristaux de KTP | 25 |
| | Etude d'un nanocristal de KTP isolé | 28 |
| | Analyse polarimétrique | 29 |
| | Imagerie défocalisée | 31 |
| | Optimisation du signal GSH | 33 |
| 1.3.3 | KTP synthétisé | 37 |
| | Synthèse de KTP et préparation de l'échantillon | 37 |
| | Etude optique des nanocristaux synthétisés de KTP | 38 |
| | Etude optique d'un nanocristal isolé de KTP synthétisé | 40 |
| 1.3.4 | KTP synthétisé dopé Europium | 44 |
| | Synthèse de KTP et préparation de l'échantillon | 44 |
| | Etude optique sur les nanocristaux synthétisés de KTP dopé à l' Eu^{3+} | 46 |
| | Microscopie confocale : Réponse optique de l' Eu^{3+} | 49 |
| 1.4 | Conclusion | 52 |
| 2 | Génération de seconde harmonique par un dimère d'or | 55 |
| 2.1 | Introduction | 55 |
| 2.2 | Généralités sur l'or | 58 |
| 2.2.1 | Réponse optique de l'or | 58 |
| | Modèle de Drude | 59 |
| | Propriétés optiques des métaux confinés : Réponse optique d'une nanoparticule | 62 |
| | Couplage plasmonique : cas d'un dimère d'or | 66 |
| 2.2.2 | Origine des effets non-linéaires | 70 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.3 | Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux) | 72 |
| 2.3.1 | Obtention des nanoparticules d'or et préparation de l'échantillon | 72 |
| | Solution de nanoparticules d'or | 73 |
| | Fonctionnalisation de l'échantillon | 73 |
| 2.3.2 | Mise en évidence de la GSH par un dimère d'or | 74 |
| | Montage expérimental | 75 |
| | Corrélation entre microscopie optique et microscopie AFM | 75 |
| | Formation des dimères d'or | 78 |
| 2.3.3 | Caractérisation du signal émis par un dimère d'or | 82 |
| | Analyse spectrale | 82 |
| | Emission vs puissance d'excitation et stabilité | 82 |
| | Approche numérique : calcul FDTD de la réponse optique d'un dimère d'or | 83 |
| | Analyse en polarisation | 84 |
| | Imagerie défocalisée | 85 |
| 2.3.4 | Signal GSH en fonction de la distance entre les nanoparticules d'or | 89 |
| 2.3.5 | Signal GSH en fonction de la différence de la taille entre les deux billes d'or | 95 |
| 2.4 | Conclusion | 99 |
| 3 | Sondes actives pour le champ proche | 101 |
| 3.1 | Introduction | 101 |
| 3.2 | Champ proche optique | 104 |
| | Limite de résolution | 104 |
| | Champ proche | 105 |
| | En dessous de la barrière | 106 |
| 3.3 | Sonde active à base des nanocristaux | 110 |
| 3.4 | Sonde active à base des nanocristaux non-linéaires | 112 |
| 3.5 | Fabrication de la sonde | 114 |
| | 3.5.1 Pointes AFM | 114 |
| | 3.5.2 Nanoparticules d'or | 115 |
| | 3.5.3 Fonctionnalisation de la pointe AFM : par collage | 116 |
| 3.6 | Lecture d'un champ électromagnétique au voisinage d'une sphère métallique | 121 |
| 3.7 | Amélioration de la résolution | 126 |
| 3.8 | Conclusion | 128 |

Génération de seconde harmonique de KTiOPO_4

Sommaire

| | |
|---|----|
| 1.1 Introduction | 9 |
| 1.2 Génération de seconde harmonique | 12 |
| 1.3 La génération de seconde harmonique des nanocristaux de KTiOPO_4 | 15 |
| 1.3.1 Détection du signal GSH | 17 |
| 1.3.2 Voies de synthèse des cristaux de KTP | 21 |
| 1.3.3 KTP synthétisé | 37 |
| 1.3.4 KTP synthétisé dopé Europium | 44 |
| 1.4 Conclusion | 52 |

1.1 Introduction

Dans l'optique d'utiliser des nanosources comme sondes actives pour champ électromagnétique et aussi comme marqueurs biologiques, les nanocristaux de KTP se manifestent comme des très bon candidats. En effet, le rayonnement GSH émis par les nanocristaux non-linéaires permet d'avoir un meilleur contraste en microscopie, ceci grâce au spectre d'émission du rayonnement de seconde harmonique qui est nettement séparé du spectre d'excitation. Ce rayonnement émis est stable sous une excitation laser intense et focalisée contrairement à d'autres nanosources. De plus un des avantages de l'utilisation des nanoparticules émettant par GSH est que la GSH nécessite de fortes puissances optiques, et se trouve donc très localisée dans le matériau. Il semble alors possible d'avoir une excellente précision suivant l'axe Z correspondant au plan focal de faisceau, aussi c'est qu'il est possible de réaliser un suivi de l'orientation du nanocristal en utilisant des effets de polarisation, qu'on verra plus loin dans ce Chapitre, car l'émission est sensible à l'orientation du champ exciteur et l'orientation du nanocristal.

Les avantages de l'utilisation du nanocristal de KTP est que ces propriétés associées à l'aspect matériau sont bien connus et bien étudiés à l'échelle micrométrique que ça

soit chimiquement et optiquement. De plus des expériences ont montré qu'on pouvait obtenir des cristaux à l'échelle nanométrique avec une très bonne cristallinité. Récemment des études optiques détaillées sur des nanocristaux individuelles de KTP de taille entre 40 et 100 nm ont été effectuées durant la thèse de Le Xuan Loc [116]. Il a montré la photostabilité parfaite du nanocristal de KTP sous une forte excitation femtoseconde, et que les coefficients caractérisant la réponse non-linéaire du second ordre pour le cristal de KTP massif peuvent encore être utilisés pour des particules dans cette gamme.

Dans ce chapitre, nous présenterons de manière générale le processus d'émission de la génération de seconde harmonique, ainsi que nous présenterons les avantages de ce rayonnement.

Ensuite, nous rappellerons les principaux résultats de signal de GSH des KTP issu de la technique de chez Cristal Laser. Cette étude a été faite en commun avec Le Xuan Loc. Nous présenterons l'étude qui a été faite sur un nanocristal de KTP isolé de taille de 60 nm, qui consiste à mettre en évidence le GSH d'un cristal sous microscopie non-linéaire à deux photons, en particulier la photostabilité de ce signal, le lien entre la taille et le signal obtenue et la détermination de l'orientation tridimensionnelle du nanocristal par rapport au plan de l'échantillon. Ensuite, nous présenterons une méthode pour augmenter l'efficacité de signal émis par les nanocristaux car le signal de GSH varie comme la puissance 6 de la taille des particules, lorsque celle-ci devient plus petite que 30 nm, le signal devient comparable aux coups d'obscurité des photodiodes, de fréquence de comptage d'environ 100 Hz dans notre cas, et la nanoparticule n'est plus détectable. En réduisant la durée de l'impulsion laser, le signal GSH augmente et celui des petites particules devient observable.

Dans un second plan, nous nous intéresserons à l'étude des nanocristaux de KTP issue d'une autre méthode de synthèse qui est la synthèse par coprécipitation. Cette méthode permet d'avoir une grande quantité des cristaux de KTP de taille allant de 20 nm à 500 nm, de plus cette méthode est peu coûteuse. Les nanocristaux issus de cette méthode présentent une bonne cristallinité. Les études optiques effectuées sur ces nanocristaux montrent une bonne réponse GSH qui égale à celle des nanocristaux issus de la première méthode.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une autre structure de KTP dite "hybride". En effet, nos collaborateurs, à l'Ecole Polytechnique au laboratoire de la Physique de la Matière Condensée, ont réussi à incorporer des ions de terres rares, en l'occurrence ici l'Europium, dans la maille cristalline des nanocristaux de KTP. Connu par leur très grande efficacité d'émission de la fluorescence les ions de terres rares [76] lorsqu'ils sont bien incorporés dans une matrice cristalline, ils sont des bons candidats pour le dopage des nanocristaux de KTP. L'idée finale consiste à obtenir une nanosource dite "bimodale" c'est-à-dire une nanosource qui est capable d'émettre à deux longueurs d'ondes différentes. De plus de la GSH généré par le nanocristal de KTP sous excitation infrarouge, le nanocristal peut émettre de la fluorescence sous excitation visible ($\lambda = 532\text{nm}$). Ce rayonnement est généré par l'ion de terre rare Eu^{3+} substitué dans la maille cristalline du nanocristal de KTP. Une telle source peut avoir plusieurs applications comme en physique fondamentale,

1.1. Introduction

par exemple étudier l'influence de la proportion de dopage sur le signal GSH, ou encore arriver à activer la fluorescence par la GSH. Une des applications intéressante consiste à utiliser ces nanosources étant des marqueurs biologiques possédants deux contraste (GSH, et fluorescence). Nous présenterons l'étude de la GSH par microscopie non-linéaire à deux photons et l'étude de la fluorescence par microscopie confocale, et nous montrerons l'efficacité de rayonnement d'un tel système.

1.2 Génération de seconde harmonique

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau, le champ électrique qui lui est associé modifie la position des charges des atomes ou molécules du milieu. La polarisation de celui-ci dépendra ainsi du champ \vec{E} [27]. La polarisation peut s'écrire comme un développement en puissances du champ électrique :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots] \quad (1.1)$$

Les susceptibilités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs de rang $n+1$.

\vec{P}_0 est la polarisation permanente du matériau. Le deuxième terme rend compte des propriétés linéaires du matériau ; qui sont l'indice de réfraction ainsi que l'absorption linéaire.

A partir du troisième terme, on parlera de polarisation non-linéaire $P_{nl}^{(n)}$. Celle-ci n'apparaît que pour un champ suffisamment intense : dans ce cas, les charges n'oscillent plus à la fréquence du champ incident et de nouvelles fréquences sont générées.

Dans la suite, on considèrera exclusivement le premier terme non-linéaire $P_{nl}^{(2)}$: il correspond à l'optique non linéaire dit du second ordre ou quadratique. Notons que les effets liés à la non-linéarité d'ordre 2 (plus généralement des ordres pairs) n'existent pas dans un milieu centrosymétrique pour la raison suivante : si le milieu est centrosymétrique, la polarisation induite par le champ \vec{E} devra être opposée à celle induite par un champ $-\vec{E}$.

$$\vec{P}^{NL}(\vec{E}) = -\vec{P}^{NL}(-\vec{E}) \longrightarrow \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} = -\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} \longrightarrow \chi^{(2)} = 0 \quad (1.2)$$

Dans ce cas, la susceptibilité d'ordre 2 est donc nulle.

Il excite plusieurs effets non-linéaire d'ordre 2, le tableau ci-dessus rassemble les principaux phénomènes non-linéaires de 2nd ordre.

| PHENOMENE | FREQUENCES |
|---|---|
| Rectification optique (champ statique induit) | $\omega - \omega = 0$ |
| Effet Pockels | $\omega + 0 = \omega$ |
| Génération de seconde harmonique | $\omega + \omega = 2\omega$ |
| Somme de fréquences | $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{\text{somme}}$ |
| Différence de fréquences | $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{\text{diff}}$ |
| Fluorescence paramétrique | $\omega_{\text{pompe}} = \omega_{\text{signal}}\omega_{\text{idler}}$ |

La génération de seconde harmonique est donc un processus cohérent du deuxième ordre où un milieu éclairé par un faisceau laser intense de fréquence ω (onde incidente), en général impulsif, crée une harmonique de fréquence 2ω (onde diffusée) [Boyd [27]] sans phénomène d'absorption. Cette diffusion est émise immédiatement après excitation. Contrairement à la fluorescence à un ou deux photons, ce mécanisme peut avoir lieu hors résonance (voir la Fig 1.1). Ce processus est lié à la non centrosymétrie du milieu et à sa forte densité de charges, qui assurent une construction cohérente efficace du signal.

En utilisant les règles de correspondance classique/ quantique, il est possible de décrire le phénomène de doublage de fréquence dans le cadre de la théorie quantique

1.2. Génération de seconde harmonique

du rayonnement électromagnétique, en terme d'absorption et d'émission de photons par le milieu non-linéaire. L'amplitude du champ impliquée dans ce phénomène étant proportionnelle au carré de l'amplitude du champ d'excitation, le processus de génération de seconde harmonique correspond à l'absorption de deux photons de l'onde pompe et à la création simultanée d'un photon de fréquence double avec la même phase (voir figure 1.1). L'absorption se fait du niveau fondamental vers un niveau virtuel, ce caractère non-résonant assure la photostabilité de l'émission et l'absence de clignotement et il permet de s'affranchir des effets de couplage non-radiatif. En effet, Le caractère non résonant du processus de GSH est essentiel pour la stabilité du signal. En effet, dès lors que le système se trouve dans un état excité réel, il peut exister des processus photoinduits qui dégradent sa capacité à générer le signal, comme cela est souvent observé pour les cristaux organiques non-linéaire.

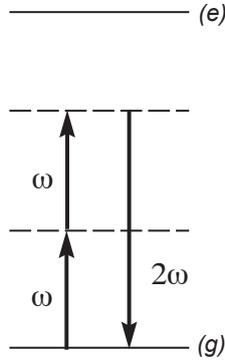


FIGURE 1.1 – *Processus de génération du second harmonique pour un système quantique à deux niveaux. Les niveaux d'énergie de l'état fondamental (g) et de l'état excité (e) sont représentés en ligne continue. En pointillés, il s'agit des niveaux appelés niveaux virtuels [27].*

La susceptibilité diélectrique non-linéaire $\chi^{(2)}$, liée au phénomène du second ordre, est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes χ_{ijk} suivant les axes (x,y,z) d'un repère cartésien. Dans le cas d'une configuration non-centrosymétrique, les composantes $\chi_{IJK}^{(2)}$ et $\chi_{IKJ}^{(2)}$ de la susceptibilité sont égales lorsque les champs couplés ont la même fréquence, Le nombre de composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ est donc réduit à 18 au lieu de 27 et s'écrit, sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{123} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{133} & \chi_{123} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

En général, on définit le tenseur d par la relation :

$$d_{IJK}^{(2)} = \frac{1}{2}\chi_{IJK}^{(2)} \quad (1.4)$$

Dans le cas du cristal de KTP [110] la matrice d_{IJK} se simplifie et s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1,9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3,6 & 0 & 0 \\ 2,5 & 4,4 & 16,9 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

L'unité de mesure des coefficients non-linéaires d est exprimé en picomètre par Volt (pm/V). Ces valeurs correspondent à une excitation à la longueur d'onde $\lambda=1064$ nm.

Comme cela a été indiqué plus haut dans l'introduction, la génération de seconde harmonique apporte un plus aux microscopies actuelles (conventionnelle, confocale, fluorescence à deux photons). En plus de l'excitation à caractère ponctuel due à la réduction du volume et de la large profondeur de pénétration dans les tissus diffusants, la microscopie GSH émet un spectre très fin et décalé spectralement de l'excitation. Elle est aussi sensible à l'arrangement et l'orientation des nanoparticules ou des molécules.

1.3 La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

Les cristaux macroscopiques comme le $KTiOPO_4$ (KTP) sont connus depuis longtemps pour leurs excellentes propriétés non-linéaires. Optiquement résistants et possédant de forts coefficients non-linéaires, ils sont fréquemment utilisés sous forme de grands cristaux monocristallins pour fabriquer des doubleurs ou des convertisseurs de fréquence dans des oscillateurs paramétriques optiques (OPO), des oscillateurs paramétriques amplificateurs (OPA), ou encore des modulateurs électro-optique. Les avantages du cristal KTP sont multiples : une efficacité de conversion qui peut atteindre 80%, une conductivité thermique importante, une grande stabilité par rapport à d'autres cristaux comme le phosphate diacide de potassium (KDP), et une relative facilité de fabriquer conduisant à de faibles coûts de production,...

Le phosphate de titanyle de potassium $KTiOPO_4$ souvent appelé KTP, est un matériau ferroélectrique transparent dans le visible et ayant pour groupe d'espace $Pna2_1$. Ce groupe a la particularité de ne pas présenter de centre d'inversion (non-centrosymétrie) (voir figure 1.2). On rappelle que seuls les matériaux non-centrosymétriques possèdent un tenseur $\chi^{(2)} \neq 0$, et c'est cette propriété qui est à la base de l'existence de la GSH dans le KTP. La structure cristalline a une ossature tridimensionnelle construite sur le coin d'un octaèdre de TiO_6 et d'un tétraèdre de PO_4 . Les ions potassium K^+ occupent l'espace libre dans la structure (cf. figure 1.2). L'attrait principal de la structure est la présence de liaisons Ti-O anormalement courtes, impliquant que l'octaèdre de TiO_6 est déformé comparé à un octaèdre régulier. Ces liaisons sont importantes car elles sont responsables des forts coefficients non linéaires de ces matériaux [105], [80]. Par ailleurs, la présence de canaux selon l'axe Z dans lesquels les ions K^+ peuvent facilement se déplacer sous l'influence d'un champ électrique engendre une forte conductivité ionique le long de cette direction. Le KTP possède un coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}$ très grand, de l'ordre de 17 pm/V lorsque l'on excite dans l'infrarouge. Les microcristaux de KTP sont généralement obtenus par une méthode de croissance en flux à 900°C.

Les nanocristaux que nous présenterons dans ce Chapitre sont élaborés à l'aide de deux techniques : la première consiste à récupérer la poudre de nanocristaux qui reste dans la cuvette à l'issue d'un processus de croissance par flux d'un grand cristal, la seconde consiste à synthétiser les nanocristaux par voie chimique.

La génération de seconde harmonique d'un cristal massif de KTP est donc due à la non-centrosymétrie de chaque maille cristalline formant le cristal [93], [117]. Une brisure de symétrie naturelle présente sur la surface d'un nanocristal peut également produire un signal de seconde harmonique. Cette dernière contribution peut s'avérer non négligeable par rapport à la première contribution de la non-linéarité due au volume dès lors que le cristal émetteur devient suffisamment petit pour que les effets de surface nécessitent d'être pris en compte. En effet, un nanocristal possède une structure cristalline orthorhombique, avec une maille d'environ 1.1 nm [109], la taille des nanocristaux de KTP que nous utiliserons dans la suite varie entre 30 à 100 nm, cela signifie donc que chaque dimension du cristal comporte environ 30 à 100 mailles. Dans notre cas, nous pouvons dire que la contribution volumique reste largement

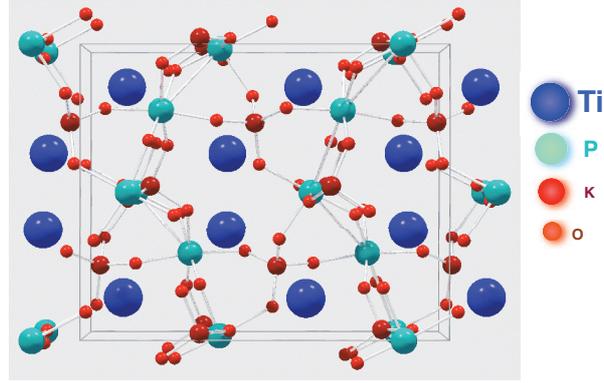


FIGURE 1.2 – Structure cristallographique de la maille du KTP : Structure orthorhombique, la structure se compose d'un réseau d'octaèdres constitués d'atomes d'oxygène centrés sur un atome de titane au degré d'oxydation +IV et des tétraèdres d'atomes d'oxygène centrés sur un atome de phosphore au degré d'oxydation +V. Les paramètres de la maille sont : $a = 6,40.10^{-10}m$, $b = 10,618.10^{-10}m$, $c = 12,814.10^{-10}m$.

supérieure à la contribution surfacique. Nous supposons donc que la source non-linéaire principale est volumique : nous pouvons alors utiliser la susceptibilité non-linéaire du cristal massif. Selon cette estimation, la contribution purement surfacique devient significative lorsque le nanocristal a une taille inférieure à une dizaine de nanomètres.

On rappelle que le signal non-linéaire d'ordre 2 (GSH) émis par des matériaux non-linéaires sous excitation d'un champ électromagnétique E^ω correspond à l'oscillation du dipôle à la fréquence 2ω où la polarisabilité est donnée par :

$$p_i = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega, \quad (1.6)$$

où ϵ_0 est la permittivité électrique du vide et $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2. La susceptibilité du cristal de KTP est donnée dans le repère propre (X,Y,Z) du cristal. Elle est reliée à celle du repère (x,y,z) du laboratoire par la formule classique de changement de repères pour les tenseurs :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\phi, \theta, \psi) = \sum_{IJK} \chi_{IJK}^{(2)} \cos(i, I) \cos(j, J) \cos(k, K), \quad (1.7)$$

où (ϕ, θ, ψ) sont les angles d'Euler (voir figure 1.3) associés aux axes cristallographiques (X,Y,Z) par rapport au repère (x,y,z) du laboratoire.

Dans la suite de ce Chapitre nous tenterons de déterminer l'orientation de nanocristaux dans le plan de l'échantillon. Grâce à des techniques telles que l'analyse polarimétrique et l'imagerie défocalisée, qui seront détaillées plus loin, il est possible d'extraire les angles d'Euler qui correspondent à l'orientation du nanocristal.

Nous allons maintenant présenter le dispositif expérimental qui a servi à la caractérisation des nanocristaux de KTP.

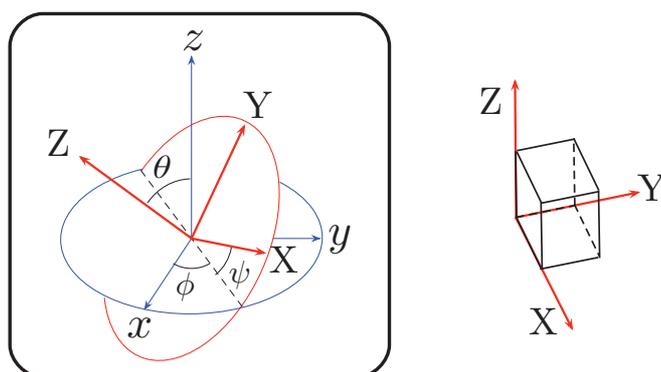


FIGURE 1.3 – Illustration des angles d'Euler (ϕ, θ, ψ) permettant de caractériser l'orientation d'un cristal de KTP. Le repère (x,y,z) est celui du laboratoire, et le repère (X,Y,Z) correspond aux axes principaux du cristal de KTP.

1.3.1 Détection du signal GSH

Dans les expériences réalisées, les nano-émetteurs sont détectés grâce au rayonnement qu'ils produisent, lequel est fortement dépendant de l'orientation du nano-objet par rapport au champ électromagnétique exciteur. Si le champ exciteur est connu, ce signal nous renseigne sur l'orientation du nano-objet, ainsi que sur son environnement. Inversement, on peut extraire des informations sur le champ exciteur ou sur la nature de l'interaction entre le champ et le nano-objet si l'orientation tridimensionnelle du nano-objet est connue. Dans le cadre de notre étude, nous effectuerons une analyse complète de nanocristaux isolés en l'occurrence l'étude topographique (taille, dispersion, cristallinité) et optique (stabilité, spectre, et la détermination précise de l'orientation tridimensionnelle des nanocristaux de KTP). Cette étude portera sur les nanocristaux obtenus par deux méthodes : nanocristaux issus de la croissance par flux d'un grand monocristal, on appellera ces nanocristaux : "KTP Cristal Laser", et d'autres synthétisés par voie de coprécipitation, que l'on appellera : "KTP synthétisés".

Montage expérimental

Dans son principe, le microscope à deux photons développé pour faire cette étude est similaire à celui ayant été utilisé dans le cadre de la thèse de Xuan Le Loc [116]. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 1.4. Il se compose essentiellement d'une source laser femtoseconde, une lame demi-onde motorisée qui permet de contrôler l'état de polarisation du faisceau d'excitation, un microscope en configuration inversée qui permet l'excitation et la collection du signal, un miroir dichroïque et un ensemble de filtres optiques, un système de balayage contrôlé par ordinateur et deux photodiodes à avalanches qui permettent la détection du signal en régime de comptage de photons, ainsi que la réalisation d'une analyse en polarisation du signal de seconde harmonique. Enfin, une caméra CCD très sensible permet d'enregistrer le diagramme d'émission de chaque nanocristal de KTP. Ce dispositif, réalisé entièrement par les ateliers du laboratoire, est très modulable et permet une grande

flexibilité dans la réalisation des expériences.

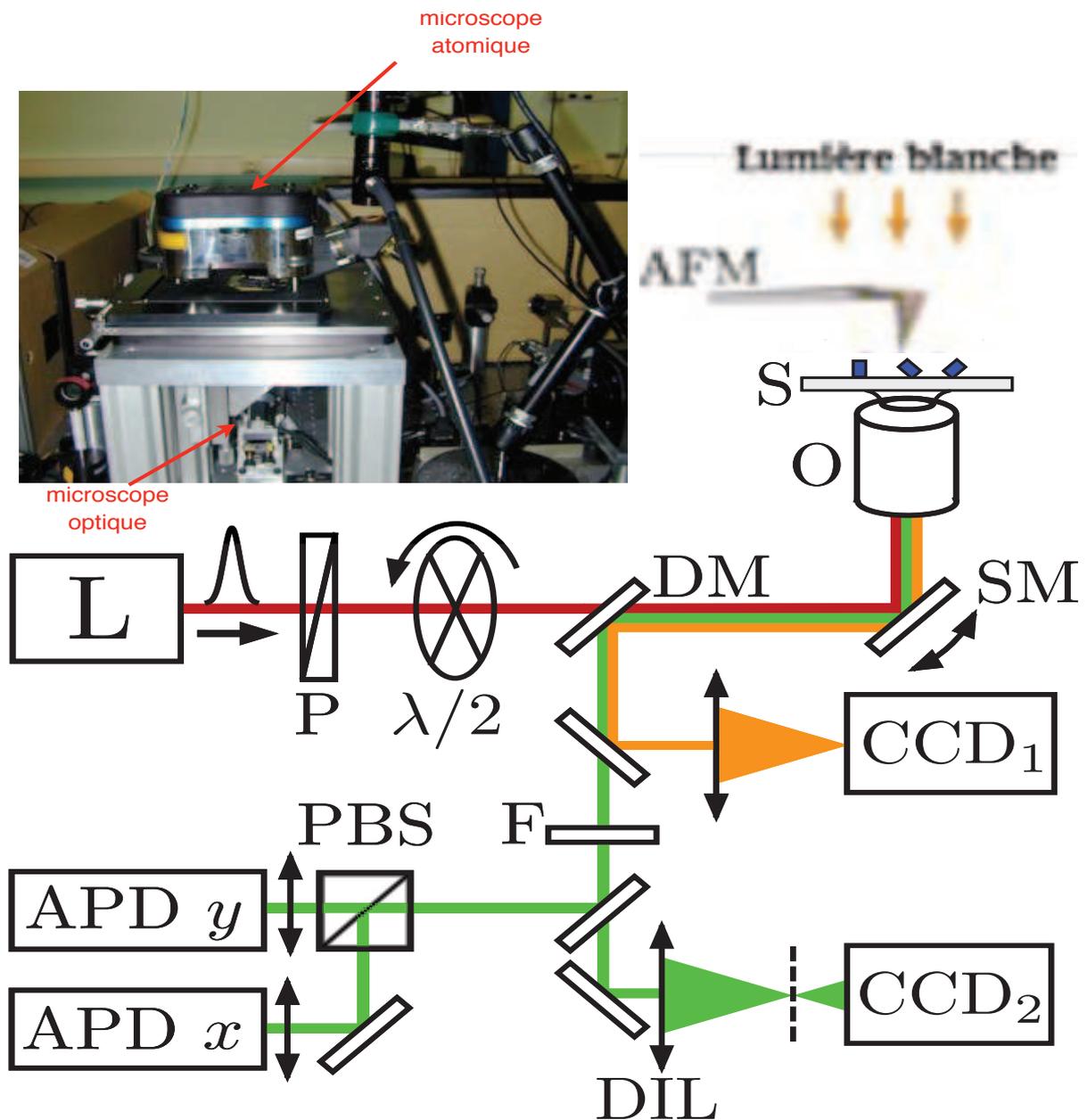


FIGURE 1.4 – Dispositif expérimental de microscopie de seconde harmonique. L : laser femtoseconde infrarouge à la longueur d'onde de 986 nm et à un taux de répétition de 86 MHz; P : polariseur; $\lambda/2$: lame demi-onde sur un support motorisé de rotation; DM : miroir dichroïque; MS : miroir de balayage; O : objectif de microscope à immersion, d'ouverture numérique $ON = 1,4$ et de grandissement $\times 100$; S : platine de translation permettant un balayage de l'échantillon; AFM : pointe de microscope à force atomique; CCD_1 : caméra CCD pour l'image en lumière blanche; CCD_2 : caméra ultrasensible; F : filtre interférentiel détectant le rayonnement vert de seconde harmonique; PBS : cube séparateur de polarisation; APD : photodiode à avalanche fonctionnant en régime comptage de photons.

Laser femtoseconde Ti :Sa

L'excitation infrarouge de l'échantillon est réalisée par un laser à saphir dopé titane (Tsunami, Spectra-Physics). Ce laser est pompé en continu par un laser YAG doublé (Millenia, Spectra-Physics) et délivre des impulsions femtosecondes, d'une durée d'environ 100 à 150 fs avec un taux de répétition de 86 MHz. La longueur d'onde du laser est accordable entre 970 et 1060 nm dans notre configuration. À la longueur d'onde de 986 nm, avec laquelle la plupart des études ont été effectuées, la puissance moyenne en sortie du laser est d'environ 650 mW. Cette puissance est atténuée jusqu'à une valeur typique de 1 à 20 mW avec une lame demi-onde placée devant un polariseur.

Miroir dichroïque et filtres optiques

Le miroir dichroïque que nous utilisons permet de séparer l'excitation infrarouge et le signal de seconde harmonique émis dans le vert en réfléchissant plus de 90% des longueurs d'onde supérieures à 750 nm et transmettant à passer plus de 90% les longueurs d'onde inférieures à 700 nm. Comme le montre le spectre de transmission de ce miroir (voir Annexe), qui possède une absorption quasi nulle, le faisceau laser à longueur d'onde 986 nm est réfléchi à environ 99% et le signal de seconde harmonique émis à la longueur d'onde de 493 nm est transmis à environ 95%. Un filtre optique passe-haut est placé en amont de ce miroir dichroïque, afin d'éliminer le faisceau YAG de pompe résiduel. Un filtre passe-bande, centré sur la longueur d'onde de $500\text{nm} \pm 20\text{nm}$, permet de sélectionner uniquement le signal de seconde harmonique. Notons que ce filtre est retiré lors des études spectrales avec un spectrographe.

L'objectif de microscope

Nous utilisons un objectif de microscope Nikon à immersion dans l'huile, avec un indice de réfraction $n=1,51$, une grande ouverture numérique $ON = 1,4$ et un grandissement $\times 100$ pour des lentilles de tube de focale 200 mm. Cet objectif est configuré pour travailler à l'infini à travers une lame de verre d'épaisseur 0.17mm avec un indice de réfraction $n=1.51$. Dans ces conditions, le demi-angle de collection vaut environ 69° , ce qui permet une focalisation forte sur la surface de l'échantillon et une très bonne collection du signal. Il est placé sur une cale piézo-électrique qui permet le positionnement précis par rapport au plan de focalisation.

Dispositif de balayage 1, détection et contrôle par ordinateur

Avant d'être injecté dans l'objectif de microscope, le faisceau laser est réfléchi par un miroir métallique monté sur une cale piézo-électrique à déviation angulaire qui permet de balayer le faisceau laser de ± 2 milliradians. Ce balayage permet d'adresser différentes positions sur l'échantillon avec le laser sur une zone d'environ $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Les signaux lumineux collectés par l'objectif du microscope sont focalisés sur la surface des photodiodes à avalanche en silicium fonctionnant en régime de comptage de photon (Perkin Elmer modèle AQR-14). Le signal de sortie des détecteurs est envoyé vers une carte de comptage, elle-même reliée à l'ordinateur de contrôle. En corrélant les positions de balayage avec le nombre de coups des photodiodes à avalanche, nous reconstruisons une carte des signaux "GSH" de l'échantillon.

Microscope à Force Atomique et Dispositif de balayage 2

Le dispositif de microscopie optique est par ailleurs couplé à un microscope à force atomique (Asylum Research, MFP3D Stand Alone) qui permet d'obtenir une image topographique de la région étudiée.

Un microscope à force atomique utilise les interactions à faible distance qui sont les

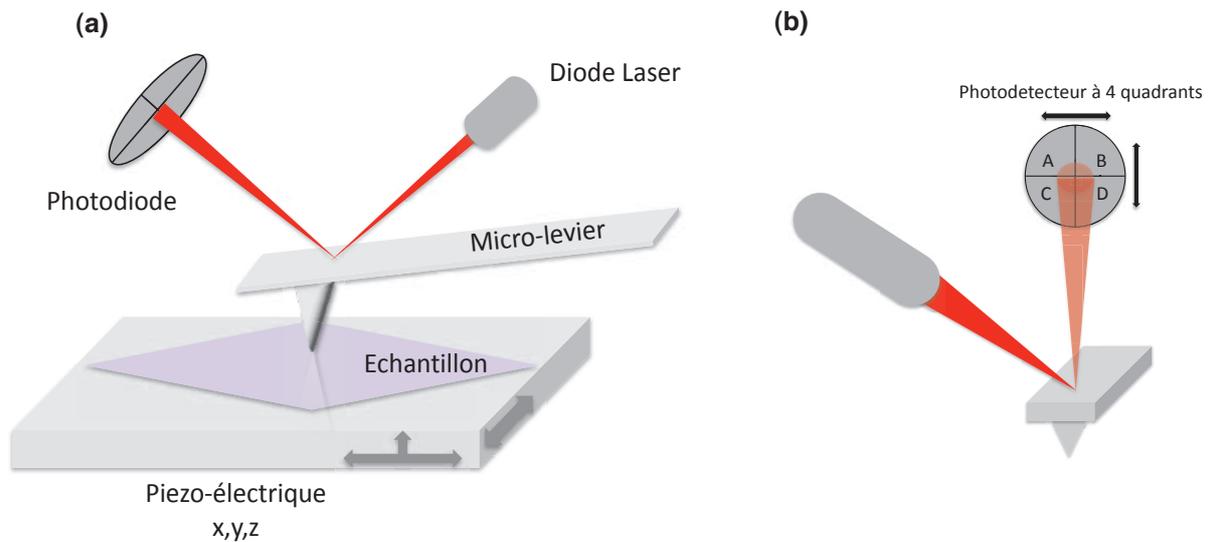


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

forces de Van der Waals afin de déterminer la topographie d'une surface, à l'échelle nanométrique. Les mouvements d'une pointe, attachée à un levier (ou "cantilever" en anglais) sont enregistrés par la mesure de la déflexion d'un laser sur le levier. Ce dernier est réfléchi par le micro-levier vers un détecteur à quatre quadrants. Le faisceau est dévié autour de son axe lors d'une interaction de la pointe avec la surface, cette déviation implique une différence de tension entre le haut et le bas, la droite et la gauche du détecteur (voir figure 1.5). Ainsi la différence d'intensité entre chacun de ces quadrants permet de remonter au déplacement de la pointe donc à la topographie de l'échantillon. En mode dit "tapping", la pointe est déplacée au dessus de la surface à étudier à une altitude moyenne constante, alors qu'une céramique piézo-électrique lui impose un mouvement vibrationnel à sa fréquence de résonance. Les interactions avec la surface modifient l'amplitude de vibration de la pointe, laquelle est mesurée grâce à la déflexion du laser, et permet de remonter à la distance entre la pointe et la surface. C'est ce mode qui est utilisé pour obtenir toutes les images topographiques de ce mémoire. Un second mode, appelé mode "contact", est quant à lui utilisé pour imposer à la pointe de venir juste au contact de la surface, et d'appuyer sur cette surface avec plus ou moins de force. S'il est possible d'effectuer un balayage dans un tel mode, ce fonctionnement nous a surtout été utile ici pour attacher une nanoparticule à la pointe (cf Chapitre 3).

Le deuxième dispositif de balayage consiste à aligner le faisceau laser sur la pointe, c'est alors la platine piézo-électrique portant l'échantillon qui assure le déplacement en x et en y et nous obtenons ainsi un balayage sur une zone d'environ $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Le signal de sortie des photodiodes à avalanche est envoyé vers une carte de comptage, elle-même reliée à l'ordinateur qui contrôle l'AFM.

1.3.2 Voies de synthèse des cristaux de KTP

Plusieurs méthodes existent déjà pour la synthèse de cristaux de KTP purs. La synthèse de macrocristaux représente le gros de la production industrielle de KTP. Pour arriver à synthétiser des cristaux de taille centimétrique, la méthode la plus couramment utilisée est la croissance par flux à haute température [24], [25]. Cette méthode est fondée sur un mélange de précurseurs du KTP qui est porté à haute température ($\approx 1100^\circ\text{C}$) pour être fondu puis, en refroidissant très progressivement le flux, on fait alors croître des cristaux de KTP. Cette méthode est notamment utilisée par la société « Cristal Laser » pour obtenir des monocristaux de très bonne qualité. L'étude des nano-cristaux issu de cette méthode sera exposée en premier lieu dans ce Chapitre.

On peut également utiliser la voie hydrothermale pour synthétiser des macrocristaux plus petits, de taille millimétrique [125]. Cette méthode se base sur une réaction à température relativement basse ($\approx 400^\circ\text{C}$) et sous pression moyenne (≈ 20 bar). Des nanocristaux avec une bonne cristallinité sont obtenus [1].

La synthèse de cristaux de KTP de taille microscopique peut également se faire par voie « céramique » [5]. Cette voie de synthèse consiste à partir de précurseurs solides, des oxydes la plupart du temps, et à chauffer à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) pour initier une réaction.

Pour obtenir des cristaux de tailles nanométriques d'une façon contrôlée, il est apparu intéressant de changer de voie de synthèse et d'utiliser la coprécipitation [20]. Elle consiste à faire précipiter conjointement des précurseurs du KTP en milieu aqueux puis de faire subir un recuit au précipité obtenu pour former la phase cristalline du KTP. Avec cette méthode, nos collaborateurs de l'équipe du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) à l'École Polytechnique, composé de Thierry Gacoin, Sandrine Perruchas, Géraldine Dantelle et Ludovic Mayer, ont pu obtenir des cristallites de taille inférieure à 100 nm. Nous exposerons les études effectuées sur ces nanocristaux dans la deuxième partie de ce Chapitre.

Dans ce mémoire, nous nous sommes aussi intéressés à l'étude de nano-cristaux de KTP produit par co-précipitation dopés aux lanthanides en occurrence par l'ion Erbium (Eu^{3+}), afin d'obtenir des nanosources dite "bimodale" qui émettent à deux longueurs d'ondes différentes. Ces nanosources sont intéressantes à étudier car elles possèdent plusieurs applications en optique comme en biologie.

Nanocristaux KTP synthétisés "Cristal Laser"

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'étude des cristaux obtenus par la méthode de croissance par flux. La poudre de KTP nous a été fournie par Philippe Villeval et Dominique Lupinski de la société Cristal Laser. En effet, dans le processus de croissance cristalline utilisé par cette société, les cristaux massifs de KTP croissent à partir de germes monocristallins de KTP, dans une solution de produits chimiques composant le KTP (KH_2PO_4 , TiO_2 et H_2O , le flux étant composé de K_2HPO_4 et KH_2PO_4). La solution est chauffée à environ 1050°C , puis maintenue à environ 950°C pendant la croissance. Ensuite, la température est diminuée jusqu'à température ambiante. À la fin de ce processus, la température descend suffisamment rapidement pour favoriser la formation de cristaux de KTP de très petite taille. Une

observation sous microscope d'une poudre de KTP ainsi produite révèle une très large distribution en taille, avec des structures mono- et poly-cristallines dont la dimension va d'une fraction de millimètre jusqu'à moins d'un micromètre (cf figure 1.6).

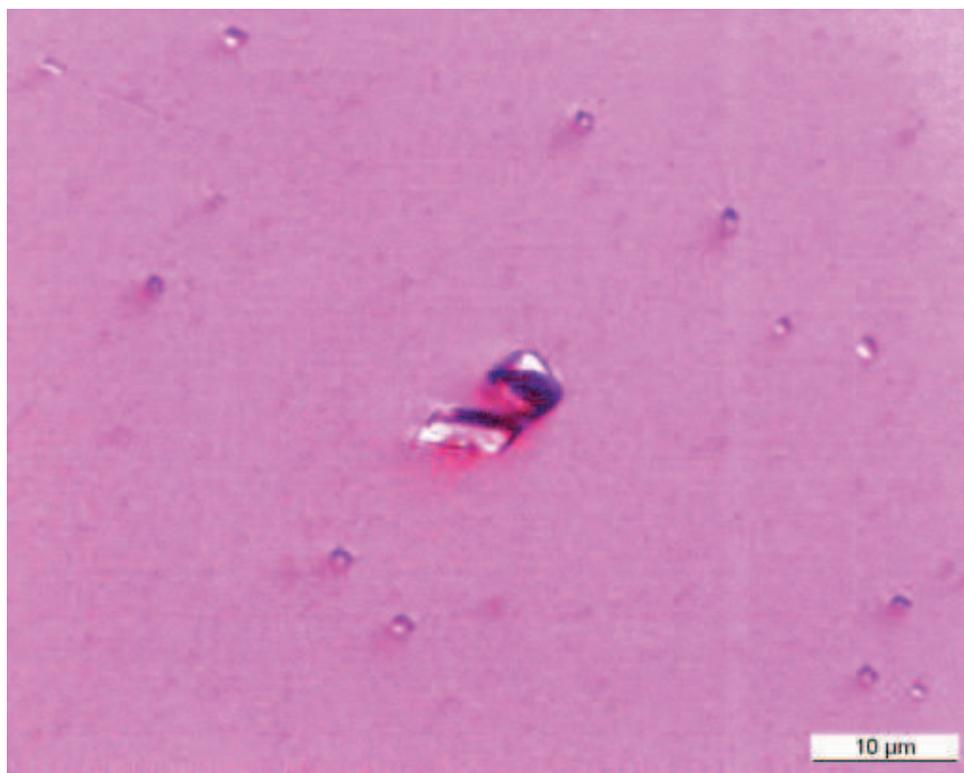


FIGURE 1.6 – Observation en microscopie optique d'une poudre brute de KTP dispersée sur la surface d'une lame de verre. On observe des cristaux de taille allant d'une dizaine de micromètres à une fraction de micromètre.

Pour pouvoir sélectionner une population assez monodisperse de nanoparticules, nous utilisons une méthode de tri en taille ayant déjà montré son efficacité pour le tri en taille de nanoparticules de diamant. La poudre brute de KTP est mélangée avec un polymère (polyvinylpyrrolidone, PVP) dans un solvant (propanol, PrOH) à concentration contrôlée. Typiquement, 500 mg de poudre sont mélangés avec 25 ml de solution de PVP/PrOH, avec une concentration en masse de 0.1%. La solution est ensuite placée pendant 20 minutes dans un bain à ultrasons, ce qui permet de désagréger les ensembles de particules et favorise la formation d'une couche de polymère autour des particules. Cette couche évite que les particules ne s'agrègent de nouveau. À la fin, nous obtenons une solution colloïdale de nanoparticules de KTP. La solution obtenue est ensuite passée par un filtre de particules, le diamètre des trous étant de $1\mu\text{m}$, afin d'éliminer les particules les plus grosses de taille supérieure à 200 nm. La solution est alors placée dans un culot de verre déposé dans une centrifugeuse. Pour obtenir une solution mono-disperse de taille contrôlée, c'est-à-dire, dans notre cas, avec des particules dont la taille est comprise entre 30 et 150 nm, il est nécessaire d'éliminer les particules les plus grosses et également des particules trop petites pour pouvoir

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

être détectée optiquement et qui fausserait l'estimation de taille de l'ensemble. Pour éliminer les particules les plus grosses, nous centrifugeons pendant 5 à 15 minutes à 11 000 tours par minute. Pendant cette centrifugation, les particules plus grandes typiquement de 150 nm de taille, et donc les plus lourdes, vont migrer vers le fond du culot, en laissant les plus petites nanoparticules dans la solution colloïdale. Pour éliminer les plus petites particules, la procédure inverse est utilisée : la solution est centrifugée pendant 60 minutes à 11 000 tours par minute de telle sorte qu'il ne reste que les particules plus petites que 30 nm dans la solution. Nous éliminons le surnageant de cette solution, et il ne reste dans le fond du culot de centrifugation que les particules dont la taille est comprise entre 30 et 150 nm. Nous redispersons une fois encore ces particules dans le mélange PVP/PrOH à 0.1%, le mélange étant ensuite placé dans un bain à ultrasons pour obtenir la solution colloïdale finale. Une mesure par diffusion dynamique de lumière (DDL) nous permet d'avoir une idée sur la distribution en taille des nanoparticules dans la solution (voir figure 1.7).

Comme le montrent les spectres obtenus, la taille moyenne des particules les plus grosses est d'environ 150 nm, le spectre montre aussi qu'on peut isoler avec cette méthode des particules de taille plus petite que 50 nm. Le dernier spectre correspondant à la taille moyenne de 30 nm est obtenu à la limite de la sensibilité de la DDL, donc il n'est pas tout à fait fiable.

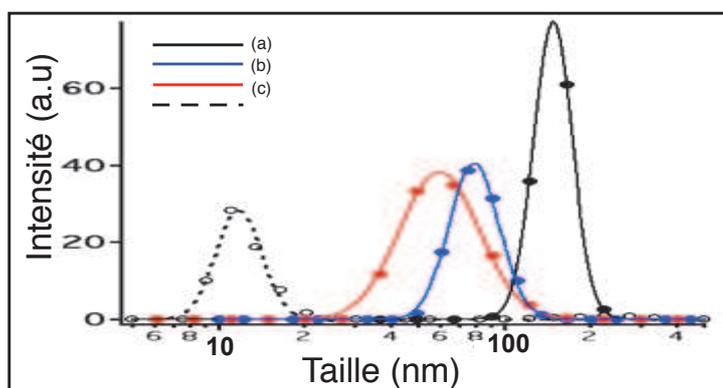


FIGURE 1.7 – Spectres de diffusion dynamique de lumière, pour les solutions colloïdales obtenues avec des durées différentes de centrifugation : a) 5 minutes à 11000 tours par minute, b) 10 minutes à 11000 tours par minute et c) 15 minutes à 11000 tours par minute. L'axe des ordonnées est en unité arbitraire. La concentration relative en petites particules augmente avec la durée de la centrifugation comme cela est attendu avec des taille moyenne de 150 nm, 80 nm et 60 nm. Le dernier spectre en pointillé est obtenu à la limite de la sensibilité de la DDL. Le nombre total de particules ainsi sélectionnées devient en revanche très petit.

La solution de nano-cristaux de KTP ainsi obtenue, nous effectuons grâce à la tournette un dépôt de cette dernière sur une lamelle de microscope, précédemment nettoyée au "plasma cleaner" : le nettoyage plasma consiste à éliminer les impuretés et les contaminants des surfaces grâce à l'utilisation d'un plasma énergétique créé à partir d'espèces gazeuses, telles que l'argon et l'oxygène, ou encore un mélange d'air

et d'hydrogène / azote). Ainsi, après évaporation du solvant, on obtient une couche homogène polymère+KTP, fine et bien uniforme, d'une épaisseur d'environ 100 nm et qui enveloppe des nanoparticules de KTP bien dispersées.

Pour effectuer une étude sur des nanoparticules individuelles, une préparation spéciale de l'échantillon est requise. Ces échantillons doivent en effet permettre d'identifier clairement chaque nanoparticule, à la fois par des méthodes optiques pour étudier leurs propriétés non-linéaires, et par microscopie à force atomique pour réaliser des mesures topographiques de leur taille et éventuellement déterminer la forme géométrique de la nanoparticule ainsi détectée.

Préparation de l'échantillon

Pour pouvoir repérer une nanoparticule, nous avons créé une grille de repérage dans le polymère. Cette grille est réalisée en deux étapes :

1) obtention de lignes et de colonnes de polymère sur l'échantillon, 2) photogravure de chiffres dans le polymère de façon à permettre le repérage dans le plan de l'échantillon.

La figure 1.8 (a) illustre le processus de gravure de la couche de polymère. Pour la première étape, nous plaçons directement sur l'échantillon une grille de cuivre, qui est en fait une grille de microscope électronique à transmission (TEM) dont la maille est carrée, de $25 \mu\text{m}$ de côté. Puis nous plaçons l'ensemble dans un bâti de gravure ionique (RIE) sous un plasma d'oxygène pendant 15 à 45 minutes. Pendant cette étape, les ions O^- du plasma vont éliminer progressivement la partie de polymère qui est exposée. À la fin, il reste sur l'échantillon uniquement la partie de polymère ayant été protégée par la grille de cuivre, ainsi que les particules de KTP qui n'interagissent pas avec les ions O^- . Une image de la grille de polymère, observée sous microscope à lumière blanche, est présentée sur la figure 1.8 (b).

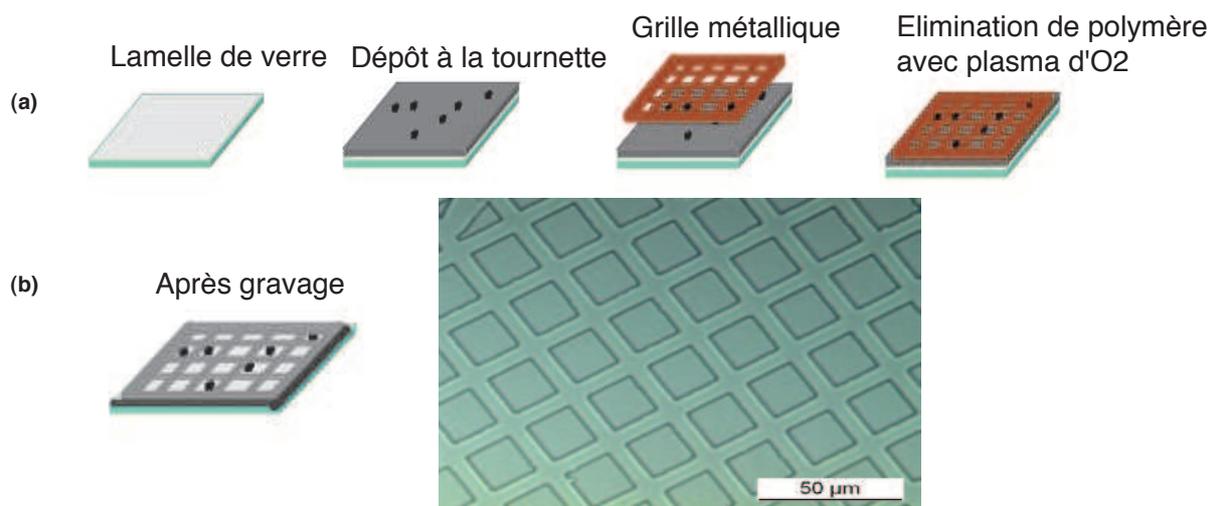


FIGURE 1.8 – (a) Principe de l'attaque au plasma à d'oxygène, (b) Image sous microscope en lumière blanche de la surface de l'échantillon après gravure illustrant une des séries de grille.

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

Pour pouvoir graver des chiffres sur la grille de polymère, nous focalisons précisément le faisceau laser femtoseconde avec une forte puissance moyenne de 75 à 100 mW, avec un taux de répétition de 86 MHz, et à la longueur d'onde 986 nm. Cet éclairage intense photo-détruit le polymère et laisse une marque. À l'aide d'un balayage par miroir du faisceau contrôlé par un programme de commande, nous pouvons tracer des chiffres sur l'échantillon, comme montré sur la figure 1.9. Avec ces chiffres, l'identification de chaque nanoparticule de KTP est rendue possible et ainsi elles peuvent être retrouvée sans difficulté, même après avoir ôté l'échantillon du microscope.

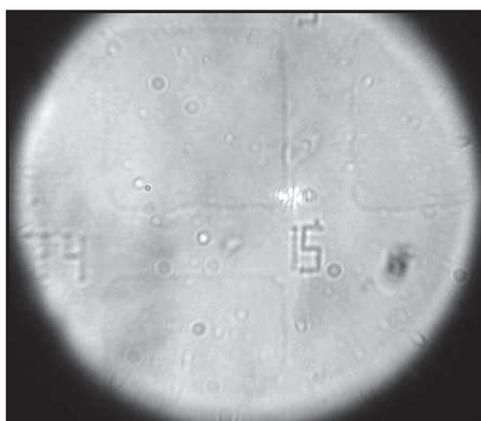


FIGURE 1.9 – Image sous microscope en lumière blanche d'une grille de polymère marquée par des chiffres ayant été créés par gravure laser. Ces chiffres permettent de retrouver la même zone d'un appareil à un autre.

Signal GSH des nanocristaux de KTP

Dans un premier temps, nous tentons d'observer les nanocristaux sous lumière blanche grâce à la caméra UEye. Avec la microscopie en lumière blanche, l'objectif de microscope à grande ouverture numérique permet d'obtenir une résolution latérale théorique, selon le critère de Rayleigh, qui est de :

$$d = 0.61 \times \frac{\lambda}{ON} \quad (1.8)$$

Où λ est la longueur d'onde d'excitation et ON est l'ouverture numérique de l'objectif de microscope, qui vaut $n \sin \alpha$.

La résolution spatiale est environ de 250 nm pour les longueurs d'onde du visible. Cette résolution spatiale permet de distinguer deux objets séparés de 250 nm. Dans notre cas, les différents objets observés en lumière blanche ont une taille bien inférieure à la longueur d'onde visible. Cette observation est présentée sur la figure 1.10. Le contraste obtenu sur les images est dû à une diffusion de la lumière par les nanoparticules. Cette diffusion provient de la différence d'indice de réfraction entre les nanoparticules diffusantes, ici les cristaux de KTP ($n_{KTP} \approx 1.8$) et le matériau polymère ($n_{PVP} \approx 1.5$) dans le cas où les nanoparticules sont dans une matrice de

polymère, ou alors de la différence d'indice de réfraction entre les nanoparticules de KTP et l'air ambiant dans le cas où le polymère a été enlevé. Une image en lumière blanche donne une idée sur l'état de la surface de l'échantillon, et permet parfois de voir, si la dispersion est bonne, la diffusion de nanoparticules isolées.

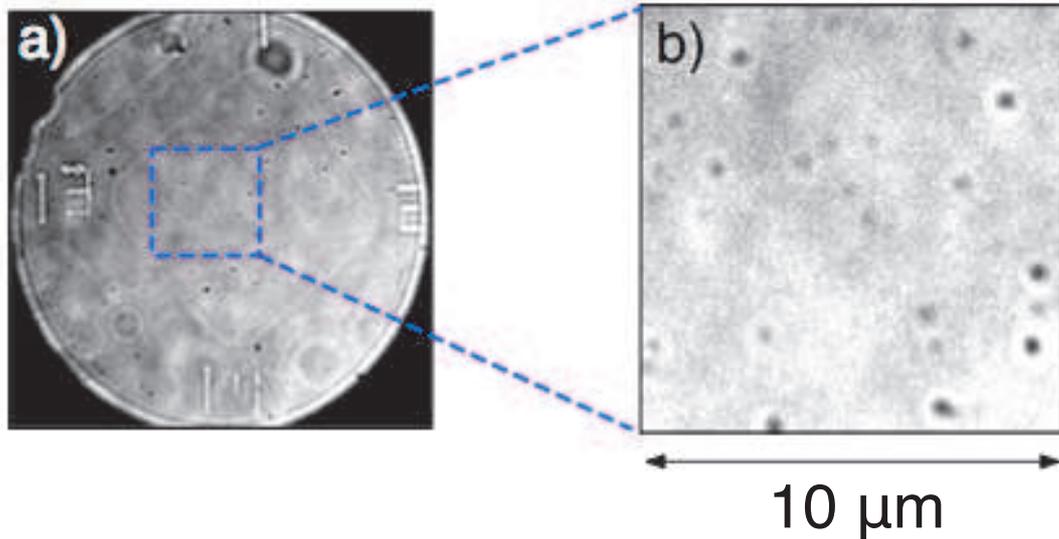


FIGURE 1.10 – (a) : Image en lumière blanche de l'échantillon structuré, sur laquelle apparaît une zone sans polymère entourée par une grille en polymère. Cette zone est repérée par des nombres. (b) : Agrandissement mettant en évidence les nanoparticules via leur diffusion de la lumière blanche (points noirs) [116].

La première partie de l'étude optique consiste à regarder si la particule émet un signal de GSH. Pour cela, on excite l'échantillon avec une puissance moyenne comprise entre 0.5 et 20 mW. L'émission est d'autant plus grande que l'intensité crête d'excitation I_{exc} est grande, et ceci selon une loi quadratique en I_{exc} , puisqu'il s'agit d'un processus à deux photons. En conséquence, seules les nanoparticules au foyer de l'objectif du microscope peuvent émettre un rayonnement de seconde harmonique significatif. De façon similaire à la microscopie par fluorescence à deux photons [124], nous pouvons définir un volume d'excitation, pour la longueur d'onde infrarouge utilisée, $\lambda = 986$ nm, la largeur à mi-hauteur de la tache focale du laser infrarouge, en tenant compte de la dépendance quadratique en intensité de la GSH, le volume d'excitation a une largeur de l'ordre de $d/\sqrt{2}$ soit environ 300 nm. Dans notre expérience, nous balayons ce volume d'excitation avec une nanoparticule de diamètre a , en assimilant celle-ci à une sphère. La taille effective de l'image correspondant à cette nanoparticule est donc la convolution de ce volume avec la taille de la nanoparticule. Pour une nanoparticule de KTP de taille comprise entre 30 nm et 100 nm, la largeur à mi-hauteur de la tache de convolution est d'environ 330 nm à 400 nm.

Lorsqu'on balaye sous excitation infrarouge une zone de l'échantillon qui comporte des nanocristaux de KTP, on obtient des spots bien isolés. Comme le montre la figure 1.11, les spots correspondent au signal émis par les nano-cristaux de KTP sur la lame de verre sous une puissance moyenne d'excitation de 5mW. Lorsqu'on enregistre le

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

signal émis par les nanocristaux sur un spectrographe, le spectre obtenu montre clairement l'apparition d'un pic unique centré sur 493 nm, correspondant à la moitié de la longueur d'onde du laser d'excitation à 986 nm, comme attendu pour la génération de seconde harmonique. On remarque aussi l'absence de signal de fluorescence à deux photons, comme on s'y attend aussi pour un processus non-résonant à deux photons dans la zone de transparence du KTP.

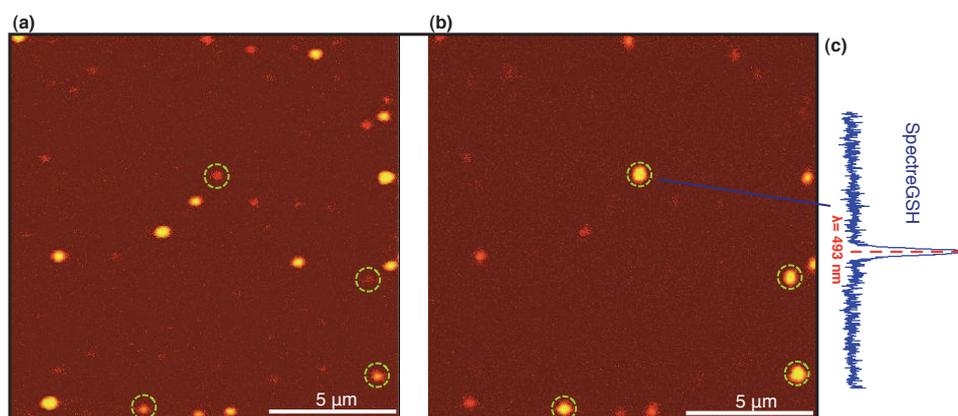


FIGURE 1.11 – Images de balayage en microscopie de seconde harmonique pour une même zone d'échantillon de nanoparticules de KTP . Image obtenue avec deux différentes polarisations d'excitation : horizontale (a) et verticale (b), pour une puissance moyenne d'excitation de l'ordre de 5 mW. Les nanoparticules sont révélées différemment sur les deux balayages. (c) Spectre GSH du nanocristal sélectionné.

Lorsque l'on balaye l'échantillon avec une polarisation fixée dans le plan focal, seuls les nanocristaux dont l'axe principal est proche de la polarisation du champ incident sont révélés. Pour révéler l'ensemble de la distribution des nanocristaux, il faut par conséquent deux balayages avec deux polarisations perpendiculaires selon les axes X et Y, ou encore utiliser un faisceau polarisé circulairement.

Un filtrage spectral utilisant un filtre passe bande assez bien centré sur la longueur d'onde du signal de GSH (500 ± 20 nm) permet d'obtenir des images de très grand rapport signal sur fond : nous obtenons une fréquence de comptage d'environ 250 KHz et un rapport signal-sur-fond d'environ 250 pour des nanocristaux d'une taille voisine de 60 nm comme nous le verrons plus bas. Ceci nous donne une grande facilité pour pouvoir identifier et analyser des nanocristaux isolés.

Bien que le rapport signal-sur-fond soit très grand pour des nanoparticules d'une taille voisine de 100 nm, il devient très petit pour des nanoparticules de taille de 30 nm. En effet, le signal de seconde harmonique généré par les nanocristaux varie très vite en fonction de la taille, le signal GSH étant proportionnel à la taille a de la nanoparticule à la puissance six (voir l'équation 1.9).

$$N_{GSH} \propto V^2 = a^6 \quad (1.9)$$

Pour le cas d'un processus à deux photons (GSH), le nombre de photons N_{GSH} émis par la nanoparticule est en effet proportionnel au carré du volume (V) de la nanoparticule.

Nous verrons un peu plus loin dans ce chapitre comment nous pouvons détecter la GSH émise par des nanocristaux de KTP de taille inférieure à 30 nm.

Etude d'un nanocristal de KTP isolé

Sur une zone parfaitement identifiée de l'échantillon, nous avons réalisé une image par balayage du signal de GSH (figure 1.12(a)) et l'image correspondante en topographie par microscopie à force atomique utilisé en mode intermittent "tapping" (figure 1.12 (b)). La correspondance entre les deux images permet d'identifier clairement les nanoparticules, et nous pouvons ainsi associer de façon non ambiguë la taille d'un nanocristal de KTP au taux de détection du signal de seconde harmonique qu'elle produit. La mesure topographique donnée par l'AFM montre bien que les nanocristaux de KTP sont bien isolés. Comme on l'a vu ci-dessus l'intensité du signal de seconde harmonique généré par un nanocristal varie très vite en fonction de sa taille. Une détermination précise de la taille d'une nanoparticule est donc indispensable pour pouvoir évaluer l'efficacité de la génération de seconde harmonique, ainsi que pour estimer la taille de la plus petite nanoparticule de KTP que nous pouvons détecter dans notre configuration expérimentale. Notons que sur la figure 1.12, les particules qui ne donnent pas de signal GSH d'une part sont des résidus de polymère qui restent après l'attaque sous plasma, et d'autre part, les nanocristaux de KTP avec une mauvaise phase cristalline où de taille inférieure à 20 nm.

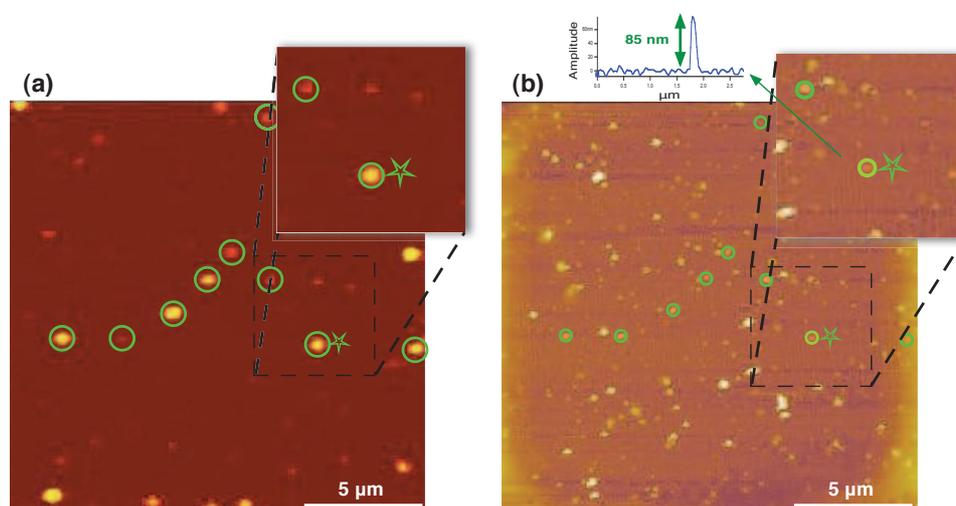


FIGURE 1.12 – Cartographie optique (a) et topographique (b) d'une même zone de l'échantillon. La correspondance entre ces images permet de corrélérer l'intensité de l'émission de seconde harmonique avec la taille de la nanoparticule émettrice (cf. le point repéré par *).

Nous nous focaliserons dans la suite sur l'étude complète de la nanoparticule marquée "*" sur la figure 1.12.

Le faisceau excitateur, étant centré et focalisé sur cette nanoparticule, la figure 1.13 montre le suivi temporel du signal de seconde harmonique de ce nanocristal de KTP,

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

d'une puissance moyenne incidente de 8mW. Cette expérience, comme toutes les expériences que nous avons réalisées, a été effectuée dans les conditions ambiantes. Le graphe montre une stabilité parfaite du signal pendant une durée de deux heures, sans aucun clignotement, la faible variation du signal étant due à l'instabilité mécanique du montage. On attribue cette photostabilité à la nature non-résonante de l'interaction entre les impulsions laser et la particule de KTP (cf 1.1).

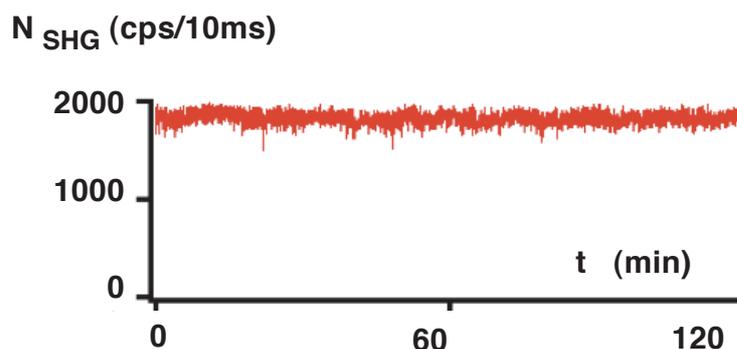


FIGURE 1.13 – Évolution temporelle du signal de seconde harmonique pour une nanoparticule de KTP sous une excitation intense. Le signal est parfaitement stable pendant une durée de l'ordre de deux heures.

Nous avons ensuite testé le caractère non-linéaire d'ordre deux de l'émission de cette nanoparticule de KTP. Pour cela, nous avons enregistré le taux de comptage en fonction de la puissance moyenne d'excitation, mesurée à l'entrée de l'objectif de microscope. Les résultats expérimentales sont reportés sur le graphe 1.14, correspondant aux points rouges. Le taux de comptage est proportionnel au carré de la puissance moyenne d'excitation comme attendu pour un processus à deux photons. Notons que le signal reste parfaitement stable pour les puissances d'excitation utilisées lors des expériences ($P_{exc} \sim 45mW$).

Ces nanoparticules de KTP, ayant des coefficients non-linéaires élevés et une transparence à la fois pour la longueur d'onde du laser d'excitation et celle du signal de seconde harmonique, sous excitation laser femtoseconde intense et hors résonance à deux photons, émettent efficacement un signal de seconde harmonique avec à un rapport signal sur fond élevé ainsi qu'à une photostabilité parfaite pendant une durée de temps très longue.

Analyse polarimétrique

Nous nous intéressons maintenant à l'orientation de ce nanocristal par rapport au plan de l'échantillon. Dans son principe, la méthode de détermination de l'orientation des nanocristaux a été décrite dans la Thèse de Le Xuan Loc. Elle consiste à réaliser une analyse polarimétrique du signal émis par le nanocristal. Cependant, alors que le cristal massif de KTP a une orientation unique et bien définie, un nanocristal de

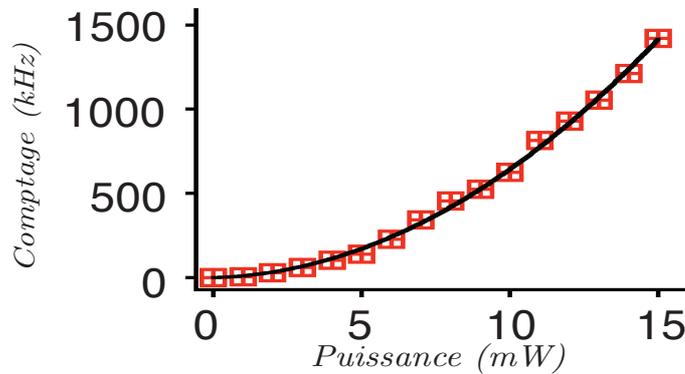


FIGURE 1.14 – (a) Variation du signal de seconde harmonique d'une nanoparticule de KTP en fonction de la puissance moyenne d'excitation. Le nombre de photons détectés est d'abord proportionnel au carré de la puissance d'excitation, comme attendu pour un phénomène induit à deux photons. La courbe en trait noir correspond à un fit des données avec une fonction quadratique de la puissance.

KTP peut avoir une orientation parfaitement arbitraire dans l'espace. L'amplitude et l'orientation du dipôle non-linéaire induit dépendent de façon critique de l'orientation du nanocristal. De plus, la quantité de lumière collectée dans l'ouverture numérique de l'objectif du microscope dépend fortement de l'orientation du dipôle émetteur. Les signaux des photodiodes à avalanche reflètent donc un "produit" de l'intensité réellement émise par le dipôle non-linéaire et de l'efficacité de collection correspondante de l'objectif de microscope. Le montage nécessaire pour cette expérience est représenté sur la figure 1.15. Elle correspond à une partie du montage décrite sur la figure 1.4. Elle se compose de la lame demi-onde motorisée, le miroir dichroïque et les filtres, plus la partie d'analyse constituée d'un cube séparateur de polarisation et deux photodiodes à avalanche. Ces derniers composants permettent de séparer les deux polarisations verticale et horizontale et de les détecter séparément sur les deux photodiodes à avalanche. En contrôlant la rotation de la lame demi-onde et en enregistrant les signaux GSH correspondants sur les deux photodiodes, nous pouvons tracer deux diagrammes polaires qui représentent la réponse non-linéaire de la nanoparticule étudiée à différentes polarisations d'excitation du laser.

La figure 1.16 (a) montre les signaux obtenus lorsqu'on tourne la polarisation du laser excitateur pour le cas du nanocristal * de la figure 1.12. L'observation d'un double lobe est la signature d'un caractère dipolaire de l'émission, qui correspond à la projection du dipôle sur le plan de l'échantillon. Cette méthode permet donc de déterminer les angles d'Euler (φ , ψ), en première approximation.

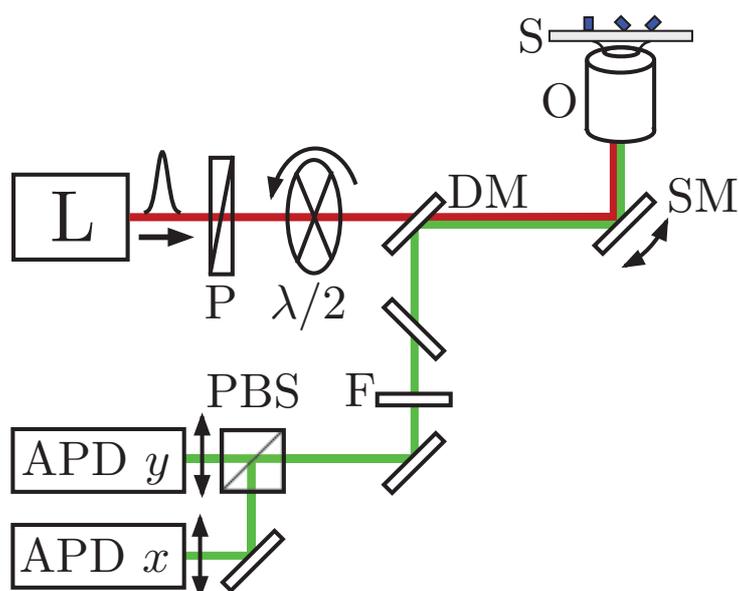


FIGURE 1.15 – Partie du montage de l'expérience pour l'analyse en polarisation. La polarisation d'excitation est contrôlée avec la lame demi-onde $\lambda/2$. Le signal de GSH est décomposé en deux polarisations perpendiculaires et enregistré sur deux photodiodes APD1 et APD2

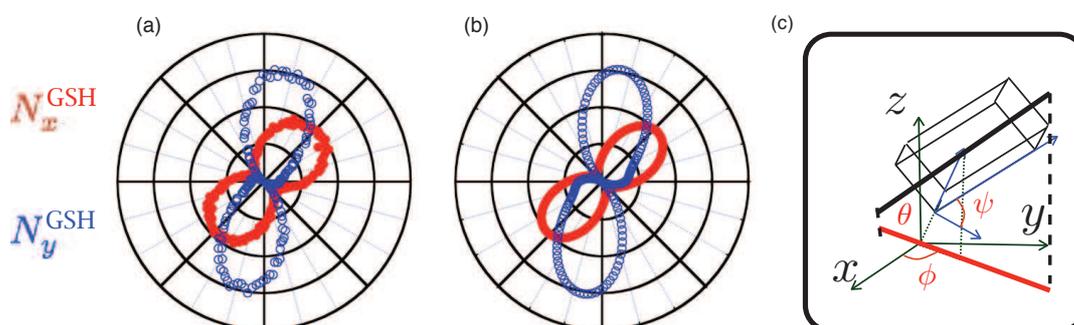


FIGURE 1.16 – (a) Diagramme polaire d'une analyse en polarisation expérimentale de la particule \star sur la figure 1.12 (b) calculé avec les angles ($\theta = 15^\circ$, $\varphi = 70^\circ$ et $\psi = 60^\circ$). (c) Schéma qui illustre la projection dans le plan (x,y) de l'axe du cristal.

Imagerie défocalisée

La méthode d'imagerie défocalisée se base sur une idée simple : les nanoparticules et molécules étant de taille très petite devant la longueur d'onde, elles émettent de la lumière comme des dipôles avec un diagramme de rayonnement dipolaire dépendant de leur orientation dans l'espace ; au lieu d'enregistrer l'image optique de ces dipôles sur le plan focal de l'objectif, nous pouvons enregistrer leur diagramme de rayonnement en imageant hors du plan focal. À partir des diagrammes de rayonnement enregistrés, nous pouvons remonter à l'orientation des dipôles grâce à une simulation numérique par exemple. On enregistre l'image du diagramme de rayonnement

de l'émetteur par la méthode dite de l'imagerie défocalisée [21], [92]. Cette méthode permet de déterminer la composante Z du dipôle émetteur en imageant hors du plan focal (voir figure 1.17 (a)) en utilisant une caméra très sensible. Ici nous utilisons une lentille de tube de focale 200 mm et une caméra CCD très sensible (Andor iStar) placée à 16 mm du foyer de la lentille de tube en avant du plan focal image de la lentille (cf. figure 1.17(a)). Cette distance a été choisie empiriquement pour obtenir un bon compromis entre une taille assez grande de la tache défocalisée pour avoir une bonne résolution spatiale en terme de pixels de la caméra, et une intensité suffisante de l'image du diagramme de rayonnement de chaque dipôle par rapport au bruit de la caméra. En effet, on détecte l'émission non-linéaire d'un nanocristal unique qui correspond à un flux de photons limité qu'il ne faut pas "diluer" sur une image trop grande. L'image du rayonnement du nanocristal de KTP "*" marqué sur la figure 1.12, correspondant à une polarisation d'excitation le long de l'axe de dipôle est représenté sur la figure 1.17 (b). Pour remonter à la valeur des trois angles d'Euler pour le cas de ce nanocristal, on doit comparer l'image du rayonnement correspondant au modèle développé dans la référence [99]. Pour ce nanocristal, on obtient $(\theta, \varphi, \psi) = (15^\circ \pm 5^\circ, 70^\circ \pm 5^\circ \text{ et } 60^\circ \pm 15^\circ)$.

Nous avons pu montrer que l'analyse polarimétrique de la GSH, associée à l'imagerie défocalisée du diagramme de rayonnement du nanocristal, permet d'extraire de façon précise l'orientation des axes du nanocristal. La connaissance de cette orientation est cruciale pour l'utilisation des nanocristaux de KTP en tant que sonde. En mesurant sa taille, son émission de GSH et son orientation, on obtient une description assez complète sur la nanosource nonlinéaire.

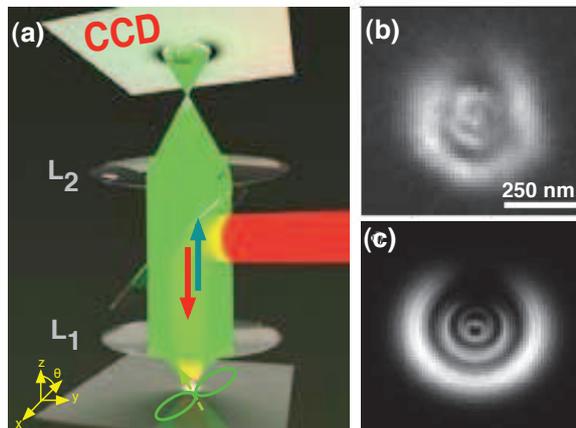


FIGURE 1.17 – (a) Principe de l'imagerie défocalisée : un dipôle d'émission (représenté par le vecteur à gauche) est placé au foyer de l'objectif de microscope (lentille L_1). Son diagramme de rayonnement suit l'orientation du cristal représenté par deux lobes d'émission. L'image I_{df} de ce diagramme de rayonnement dépend fortement de l'orientation du nanocristal. Elle est collectée sur une caméra CCD placée à une distance dz' par rapport au plan focal image d'observation la lentille de tube L_2 , qui fixe avec L_1 le grossissement du système optique d'imagerie. (b) correspond au rayonnement du nanocristal *. (c) correspond au rayonnement calculé.

Optimisation du signal GSH

Lors d'une détection directe de la nanosource par un photodétecteur grâce à son signal de seconde harmonique, le fond créé par l'échantillon et les coups d'obscurité des photodétecteurs constituent un bruit qui empêche la détection des particules les plus petites. Lorsque celle-ci devient plus petite que 30 nm, le signal devient comparable aux coups d'obscurité des photodiodes, de fréquence de comptage d'environ 100 Hz dans notre cas, et la nanoparticule n'est plus détectable. La formule 1.10 décrit le nombre de photon de GSH émis par un nanocristal peut s'écrire selon la formule :

$$N_{GSH} \propto \left(\chi^{(2)} \right)^2 \frac{\langle P \rangle^2}{f_{rep} \tau} a^6, \quad (1.10)$$

où $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 du matériau, $\langle P \rangle$ est la puissance moyenne d'excitation, f_{rep} est la fréquence de répétition des impulsions du laser d'excitation, τ est la largeur de l'impulsion laser, et a est la taille de la particule.

Pour diminuer le seuil de détection en taille des nanocristaux de KTP, nous pouvons en principe jouer sur tout les paramètres intervenant dans cette équation. En particulier, cette optimisation peut être effectuée en changeant les paramètres de l'excitation laser. En d'autres termes, nous avons décider de réduire le temps des impulsions de ce dernier. Notamment il apparait intéressant de diminuer la largeur d'une impulsion excitatrice, on augmente ainsi la puissance crête dans une impulsion et la GSH devient plus efficace ce qui permet en principe d'observer la GSH générée par des nanoparticules plus petites (< 30 nm).

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Varsovie, initiée par Dominique Chauvat, nos collègues ont réalisé une expérience dans laquelle l'impulsion du laser d'excitation a été diminuée d'un ordre de grandeur, passant de 150 fs à 13 fs, tout en gardant la même puissance moyenne d'excitation. L'échantillon étudié comportait des nanocristaux de KTP que nous avons complètement caractérisés pour ce travail commun [114].

Pour comprimer les impulsions excitatrice au foyer de l'objectif de microscope, nos collaborateurs ont utilisé une boucle de rétroaction utilisant le signal de GSH généré par le nanocristal, un "façonneur" d'impulsions permettant de modifier l'amplitude est la phase du spectre des impulsions laser grâce à une matrice linéaire de cristaux. Pour commencer, l'algorithme génétique prépare, via le façonneur, une série d'impulsions, et pour chacune, ils enregistrent la déplétion. Ensuite, l'algorithme utilise les meilleures impulsions pour créer la génération suivante, et ainsi de suite. La figure 1.18 (a) illustre le montage utilisé pour compresser l'impulsion du laser ainsi que 1.18 (b) l'autocorrection d'une impulsion d'une durée de 20 fs obtenue après compression.

L'échantillon préalablement structuré contenant des nanoparticules de KTP a été étudié sur notre montage, puis on a utilisé sur le montage de nos collaborateurs à l'université de Varsovie. Une étude de l'efficacité de GSH en fonction du temps de l'impulsion de laser, couplée à une mesure topographique, montre que le signal de seconde harmonique augmente lorsque la durée de l'impulsion laser diminue. On a ainsi pu augmenter d'un facteur 7 la GSH d'un nanocristal par rapport à l'utilisation

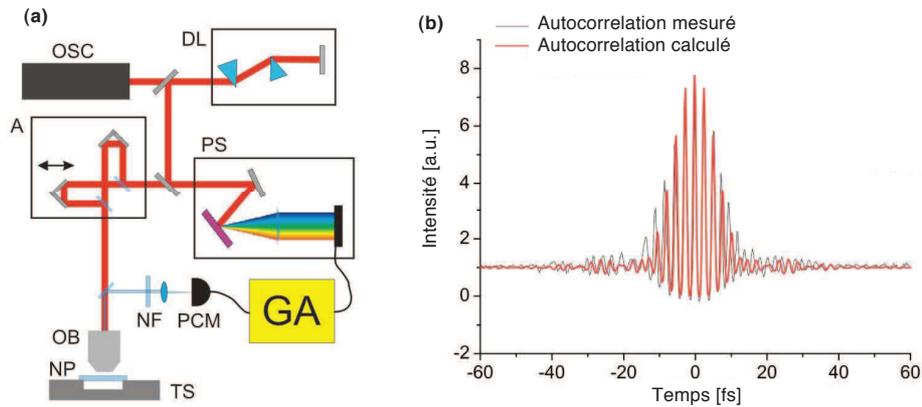


FIGURE 1.18 – (a) Montage expérimental : OSC- oscillateur femtoseconde $\text{Ti}:\text{Sa}$, DL – prisme de dispersion pour la précompression de la phase, A – Autocorrelateur interférométrique, PS – façonneur "pulse shaper" d'impulsion avec un modulateur spectral de lumière (matrice linéaire de cristaux liquides) (SLM), OB – Objectif de microscope, NP – Echantillon avec des nanocristaux de KTP isolés, TS – Platine de translation : système de balayage, NF – Filtre passe bande autour de la GSH ($500 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$), PCM – Module de comptage de photons. (b) Fonctions d'autocorrelation mesurée et calculée d'une impulsion compressée avec ce système.

d'une impulsion "standard" de durée 150 fs. En principe, on peut ainsi détecter le signal émis par les nanoparticules de taille inférieure à 30 nm. La figure 1.19 présente la réponse de GSH des nanocristaux de KTP sur une même zone de l'échantillon sous différentes durées d'impulsions du laser d'excitation.

Ainsi, nous avons réussi à augmenter l'efficacité de la GSH des nanocristaux de KTP en effectuant des changements sur les paramètres du laser d'excitation. Cette modification a aussi permis la génération de signal GSH par des nanoparticules inférieure à 30 nm.

Cette partie de mon travail de thèse a été dédiée à l'étude de nanocristaux de KTP , isolés à partir d'un résidu de poudre de croissance cristalline. Cette méthode est très peu coûteuse et nous avons pu obtenir des particules de dimension nanométrique. Mais comme nous ne pouvons pas contrôler la densité des particules au départ, il est difficile d'aboutir à une distribution monodisperse et reproductible des particules au moyen de la méthode de tri en taille par centrifugation. De plus, le signal détecté par les photodétecteurs varie fortement en fonction de la taille des nanoparticules (comme a^6). Ainsi sur une distribution assez large de taille de particules, le signal de seconde harmonique émis par les particules les plus grosses domine largement, au point de masquer totalement le signal des petites particules. Ceci rend difficile la détection des plus petites particules. De plus, il est presque illusoire d'espérer pouvoir contrôler la taille des nanoparticules, pour ensuite pouvoir optimiser le processus de tri par centrifugation.

Cette méthode, bien qu'efficace, semble difficilement transposable à une production en grande quantité de nanoparticules. Dans ce contexte, pouvoir synthétiser des na-

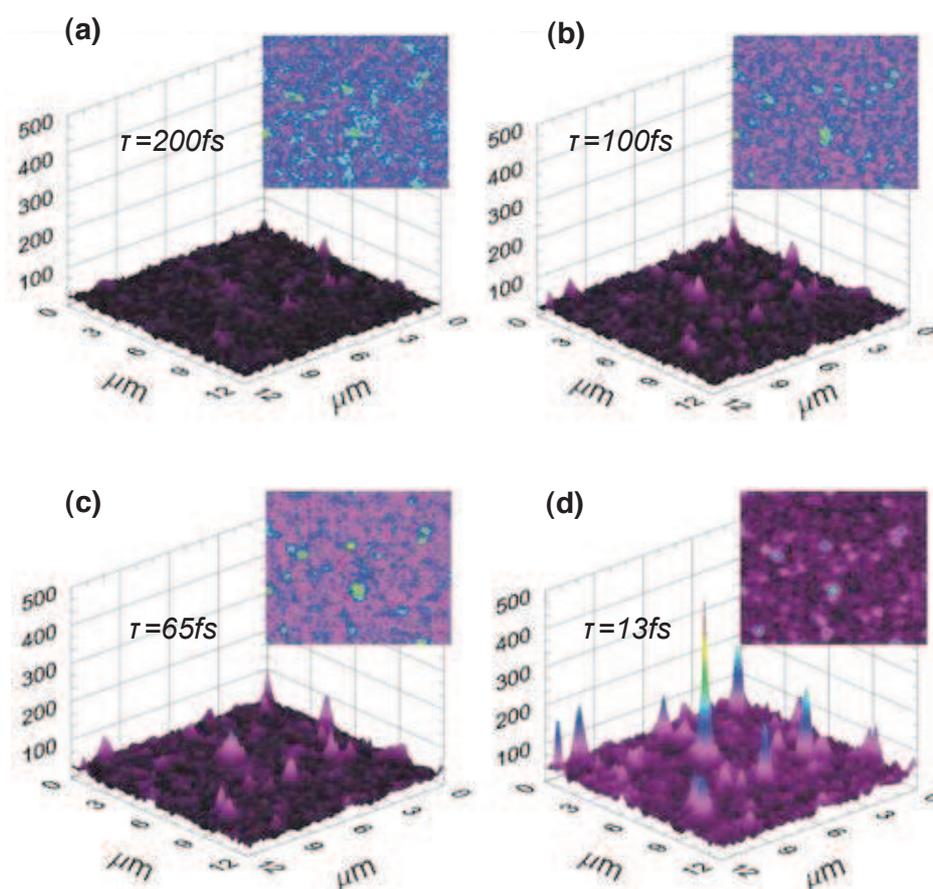


FIGURE 1.19 – Cartographie de signal GSH de la même zone de l'échantillon de nanocristaux de KTP pour différentes durées de pulsation de laser d'excitation τ : (a) 200 fs ($S/B=2.5$), (b) 100 fs ($S/B=4$), (c) 65 fs ($S/B=4.5$) and (d) 13 fs ($S/B=16$). Pour chaque durée un graphe en 3D illustrant l'intensité de signal GSH sur l'axe Z et le plan de l'échantillon sur les axes x et y.

noparticules de KTP avec une distribution monodisperse en taille ainsi que contrôler précisément la densité de nanoparticules est un enjeu important. Nos collaborateurs (groupe de T. Gacoin) ont pu reproduire une synthèse de nanocristaux de KTP dans une solution aqueuse de tytanyle chlorure par une méthode de coprécipitation, selon une voie de synthèse imaginée par une équipe à l'Indian Institute of Technology [20]. Par cette méthode, il est possible de produire en quantité des nanoparticules de KTP d'une taille entre 25 nm et 50 nm.

Dans la partie suivante nous allons expliquer brièvement la synthèse de ces nanocristaux de KTP, puis nous allons faire une étude complète d'un nanocristal. Mais avant cela nous précisons que certaines améliorations ont été apportées récemment sur le montage expérimental et les échantillons.

Quelques améliorations apportées sur le système :

Une nouvelle technique de structuration des échantillons a été mise en place. La figure 1.20 illustre cette nouvelle méthode de structuration de l'échantillon. Elle consiste à déposer une grille d'or numérotée par évaporation. La lamelle de microscope est d'abord nettoyée à l'aide du plasma cleaner afin d'enlever toutes les impuretés. Ensuite une couche de titane, est déposée suivie d'une couche d'or par évaporation sur la lamelle. La couche de titane est appelée couche d'adhérence car le titane adhère bien sur le verre contrairement à l'or. Après l'évaporation, une couche de résine photosensible est déposée à la tournette puis on effectue une insolation qui consiste à exposer à un rayonnement UV certaines zones de la résine. Le masque utilisé est formé de 100 grilles et chaque grille comporte 100 cases ayant une taille de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Ces cases sont numérotées sur les bords, permettant de localiser les nanoparticules. Ensuite, la résine exposée est enlevée chimiquement : l'échantillon est alors plongé dans une solution de développement puis il est rincé à l'eau dé-ionisée. On effectue alors une gravure de l'or et du titane par le biais d'une attaque chimique : la couche d'or est enlevée grâce à une solution d'attaque d'iodure de potassium (KI) et la couche de titane est enlevée par le biais d'une solution à base d'acide (HF). La dernière étape consiste à enlever la résine qui n'a pas été exposée au rayonnement UV en utilisant de l'acétone puis un rinçage complet à l'eau de l'échantillon. Cette nouvelle méthode de structuration est efficace et reproductible. De plus les grilles peuvent être utilisées plusieurs fois. Par la suite, un simple nettoyage à l'acétone suffit pour nettoyer l'échantillon structuré sans que la grille ne s'enlève. Cette méthode de structuration sera utilisée pour tous les échantillons dans la suite.

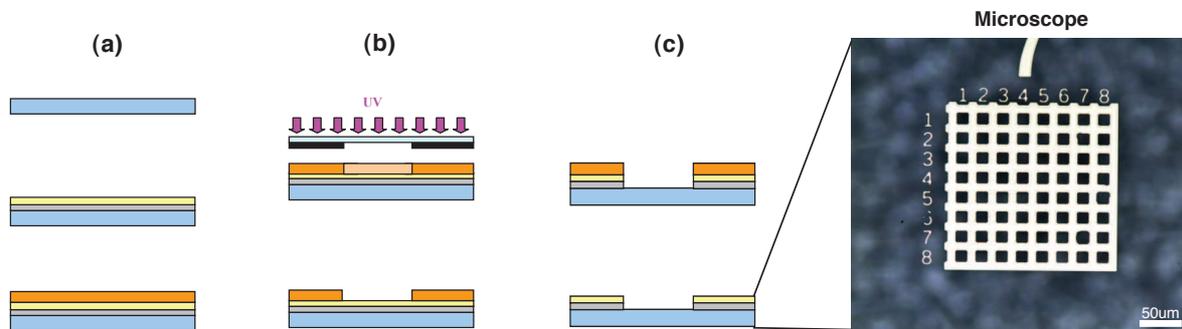


FIGURE 1.20 – Structuration de l'échantillon (gravure des grilles). Le processus se déroule en 3 étapes : (a) Dépôt par évaporation de la couche de titane suivie d'une couche d'or puis dépôt de la résine photosensible. (b) Insolation de la résine par une irradiation UV au travers d'un moyen de l'attaque d'une résine par un rayonnement UV. (c) Gravure de l'or et du titane, puis nettoyage du reste de la résine. La photo est une image obtenue par microscopie en lumière blanche d'une grille déposée sur une lamelle de microscope.

1.3.3 KTP synthétisé

Synthèse de KTP et préparation de l'échantillon

Cette méthode de synthèse s'appuie sur une publication de Biswas et al [20]. Elle permet de produire du KTP par synthèse chimique via la méthode dite de coprécipitation. Plus précisément, elle consiste à faire précipiter en solution des précurseurs du KTP, puis à recuire le précipité obtenu pour permettre la cristallisation. La méthode de synthèse est décrite sur la figure 1.21. Nos collaborateurs à PMC ont réussi à synthétiser des nanocristaux de KTP selon cette méthode. Le processus de synthèse consiste à partir d'une solution de mélange d'eau/HCl auquel est ajouté une amine (ici de la triéthylamine, noté T.E.A), qui d'après Biswas et al. [20] aurait un rôle de complexant et permettrait d'obtenir des cristaux de plus petite taille à l'issue du recuit. Puis un précurseur du titane, le $TiCl_4$, est ajouté à la solution précédente. Enfin, la solution est complétée par du KH_2PO_4 qui est l'autre précurseur. Le rapport molaire utilisé ici est $TiCl_4 / KH_2PO_4 / T.E.A$ [1,1,1]. Le $TiCl_4$ et le KH_2PO_4 , précipitent l'un avec l'autre. Il est ensuite nécessaire de quasiment neutraliser la solution par ajout de K_2CO_3 , ceci pour permettre la formation la phase cristalline de KTP à l'issue du recuit. Si la solution n'est pas neutralisée, du $KTi_2(PO_4)_3$ se forme et non du KTP. La solution est ensuite mélangée pendant 24 h avec un agitateur. Le précipité est ensuite isolé par centrifugation. Puis un nombre plus ou moins important de lavages à l'eau est effectué pour éliminer le KCl qui s'est formé lors de la neutralisation de la solution. Le précipité est ensuite séché puis recuit avec un palier de deux heures et un temps de montée fixé à une heure, la température étant le seul paramètre variable ici. A l'issue de ce processus, du KTP et du KCl sont obtenus et la taille des nanocristaux de KTP varie entre 30 à 100 nm tandis que les nanocristaux plus grand que 100 nm correspondent au nanocristaux de KCl. Pour éliminer le KCl à l'issue de la synthèse et obtenir une phase unique de KTP, il faut juste laver la solution à l'eau.

Afin de vérifier la présence des cristallites de KTP, et de vérifier la monocristallinité des cristaux formés, une mesure de diagramme de diffraction de rayon X (RX) est effectuée sur la poudre de KTP obtenue (voir figure 1.22). En effet, une telle technique permet de déterminer la nature de la phase obtenue, la taille des domaines cristallins et de mettre en évidence la présence éventuelle de distorsions structurales au sein du monocristal. La figure 1.22 permet l'identification de la phase du KTP. Les raies que l'on observe sur ce diagramme correspondent aux différents plans cristallins qui sont présents dans l'échantillon et elles sont donc spécifiques d'une famille de plans, comparé aux raies correspondant au cristal KTP de référence produit par "Cristal Laser". On peut conclure que les cristaux synthétisés sont des cristaux de KTP.

En combinant les informations obtenues en diffraction de rayons X avec des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) qui permettent d'obtenir des informations sur la morphologie (MEB et MET) et l'état de cristallinité des particules (MET uniquement), et permettent de déterminer la distribution en taille des particules (MEB et TEM). La figure 1.23 (a) est une illustration de la distribution en taille des nanoparticules de KTP synthétisées et 1.23 (b) une illustration des particules présentant des facettes homogènes, ce qui confirme la bonne

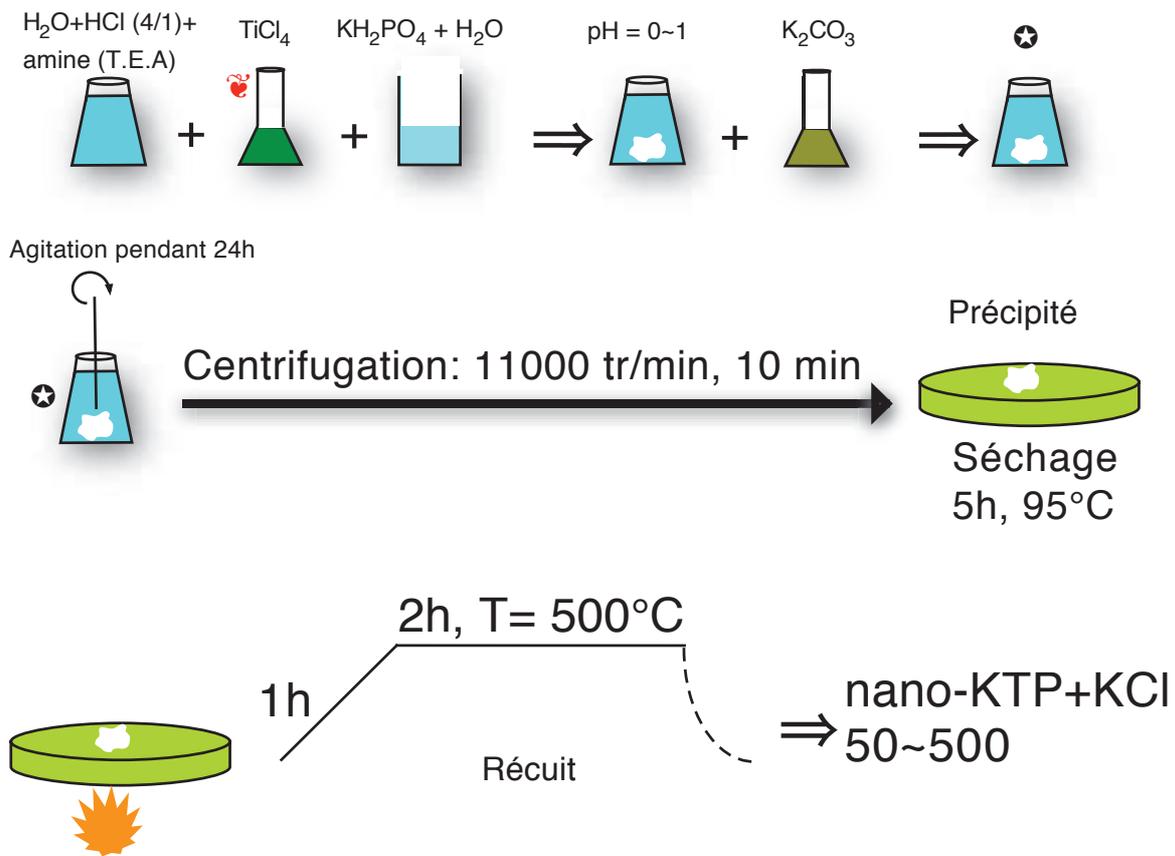


FIGURE 1.21 – Schéma de synthèse par coprécipitation (détails voir texte).

monocristallinité des nanocristaux (b).

La méthode de synthèse par coprécipitation utilisée par Biswas et al.[20] permet en l'état de synthétiser des particules de KTP de taille comprise entre 30 et 500 nm en grande quantité et vraisemblablement avec une assez bonne cristallisation. Nous effectuons maintenant une étude optique, de ces nanocristaux synthétisés pour vérifier leur efficacité de GSH.

Etude optique des nanocristaux synthétisés de KTP

Les nanocristaux ainsi obtenus par voie chimique sont triés en taille par la méthode de centrifugation puis mis en suspension dans l'eau. A ce stade, le processus de préparation de la solution est le même que celui utilisé pour les nanocristaux de KTP produits par "Cristal Laser". Un tri en taille est effectué afin d'isoler les grosses particules par rapport au petites. Suivant les paramètres de centrifugation, on obtient des nanocristaux de taille comprise entre 30 et 100 nm ce que l'on détermine avec une mesure de diffusion dynamique de la lumière. La figure 1.24 est une image d'une solution des nanocristaux de KTP en suspension dans l'eau.

La solution ainsi préparée, est déposée à la tournette sur un échantillon structuré

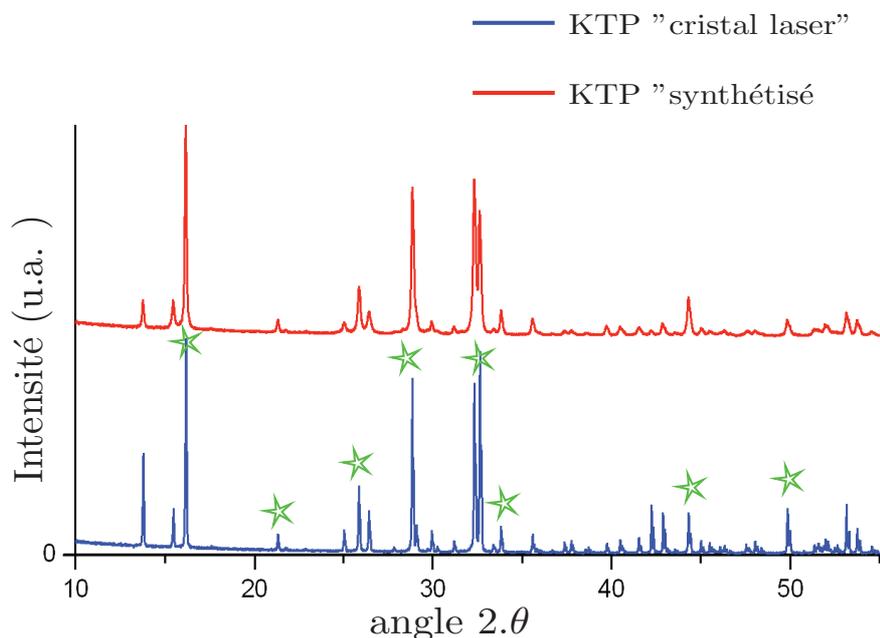


FIGURE 1.22 – Diagrammes de diffraction RX réalisés après recuit à 700°C pendant 2 heures pour deux poudres de KTP. Le premier diagramme correspond à la poudre de KTP de référence produite par Cristal Laser, le second diagramme correspond à celui des nanocristaux synthétisés par la méthode de coprécipitation. Les pics marqués correspondent à la phase cristalline du KTP.

avec des grilles numérotées permettant de localiser facilement la zone de l'échantillon.

Les mesures en microscopie électronique effectuées sur les échantillons ont permis de vérifier la bonne dispersion des nanoparticules dans les grilles qui servent de repère pour les nanocristaux de KTP comme le montre la figure 1.25 (a). Ceci est important pour le reste de l'étude puisqu'elle nous permet d'étudier des nanocristaux bien isolés.

La figure 1.25 (b) montre une variation de la taille des nanoparticules allant de 30 nm à 100 nm avec une valeur moyenne typique de 60 nm.

Nous allons maintenant vérifier si ces nouveaux nanocristaux obtenus par synthèse chimique génère de la seconde harmonique. Avec le microscope à deux photons décrit précédemment, on effectue un balayage de l'échantillon par le laser infrarouge d'excitation à $\lambda=987\text{nm}$. Le balayage en microscopie de seconde harmonique pour deux polarisations différentes (horizontale et verticale) révèle un signal optique émis par les nanocristaux de KTP, la figure 1.26 présente les deux images GSH correspondantes. Nous nous focalisons maintenant sur un nanocristal isolé de KTP synthétisé.

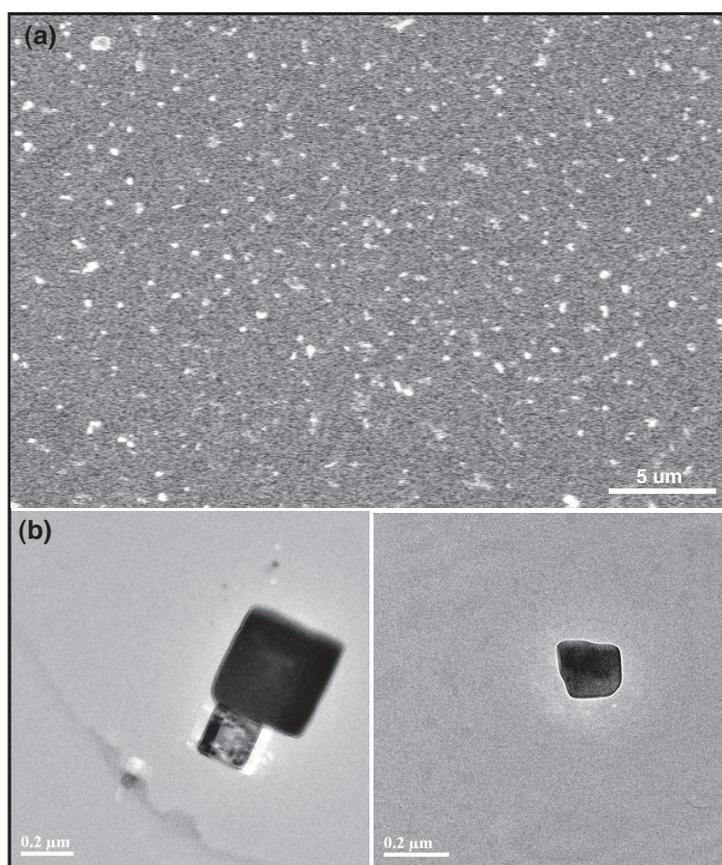


FIGURE 1.23 – Images par microscopie électronique des nanocristaux de *KTP*. (a) Image MEB montrant la bonne dispersion en taille des nanocristaux de *KTP* synthétisés. (b) Image MET montrant la bonne cristallinité de ces nanocristaux.



FIGURE 1.24 – Solution de nanocristaux de *KTP* synthétisés en suspension dans l'eau.

Etude optique d'un nanocristal isolé de *KTP* synthétisé

Grâce à la structuration de l'échantillon, on peut effectuer une étude complète sur une même et unique nanoparticule de *KTP* sur les différents montages expérimentaux.

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

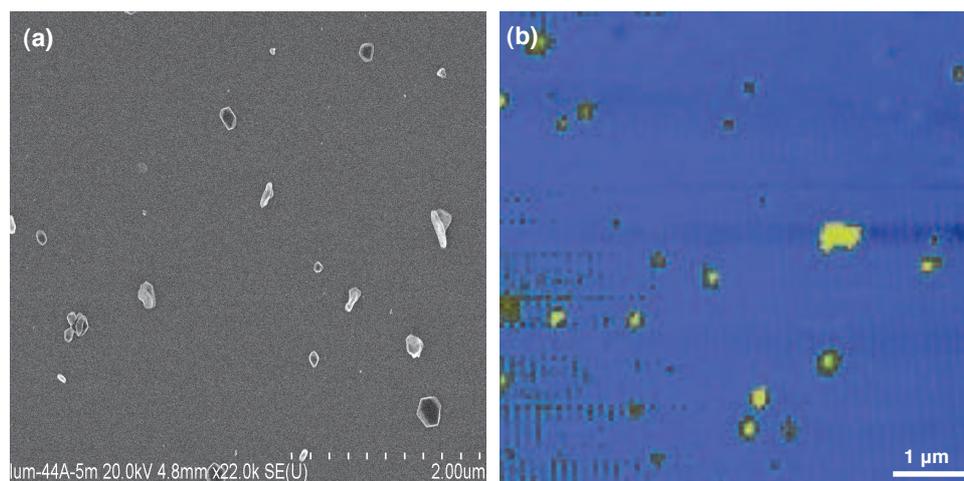


FIGURE 1.25 – (a) Cliché de MEB d'une zone de l'échantillon montrant les nanoparticules de $KTiOPO_4$ synthétisées. (b) Image topographique d'une zone donnée par l'AFM. Les deux images montrent bien la bonne dispersion des nanoparticules de $KTiOPO_4$.

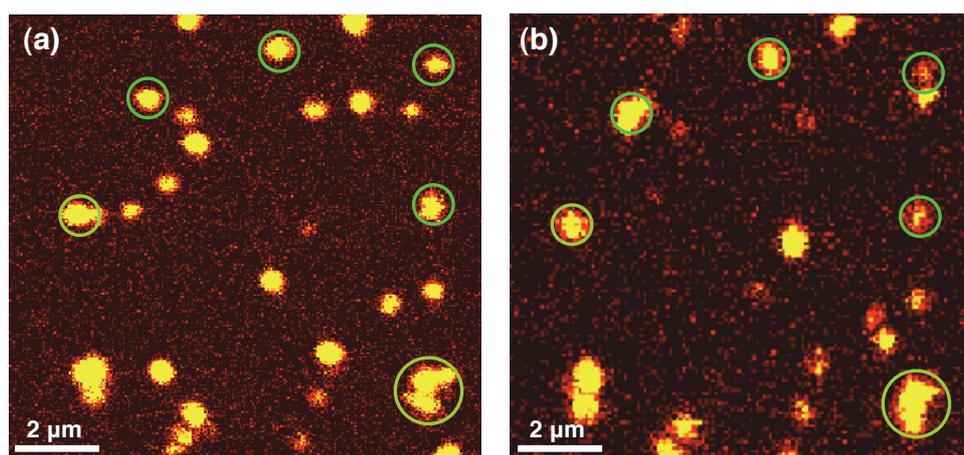


FIGURE 1.26 – Images par balayage en microscopie de seconde harmonique d'une zone d'échantillon contenant des nanoparticules de $KTiOPO_4$ synthétisées par coprécipitation. Image obtenue avec deux différentes polarisations d'excitation (a) horizontale et (b) verticale pour une puissance moyenne d'excitation de l'ordre de 5 mW. Les nanoparticules sont révélées différemment sur les deux balayages.

taux. On se place sur une grille de l'échantillon, une étude préliminaire permettant la caractérisation topographique et optique est réalisé, qui sert à indexer les nanocristaux avec leurs signaux GSH associés. Ensuite, nous choisissons un nanocristal afin de faire l'étude en détail sur le signal émis 1.27 (a,b,c).

On commence par vérifier la stabilité du signal GSH soumis à l'excitation d'un faisceau de puissance moyenne 1mW focalisé. Le graphe 1.27 (d) montre une stabilité parfaite du signal pendant une durée de deux heures. Une analyse spectrale montre que le signal émis par la nanoparticule sélectionnée est bien la GSH. Un pic unique centré sur 493 nm, correspondant à la longueur d'onde moitié de celle du laser d'excitation

à 986 nm (voir 1.27 (e)). Ensuite, on vérifie le caractère quadratique de l'émission (cf la figure 1.27 (f)) on obtient comme pour un phénomène induit à deux photons ($N_{GSH} \propto I_i^2$).

Nous effectuons ensuite une analyse polarimétrique sur ce nanocristal ainsi qu'une analyse en imagerie défocalisée, de façons à remonter à l'orientation de nanocristal en 3D. La figure 1.27 (f), montre la réponse dipolaire du nanocristal en fonction à l'orientation de la polarisation du laser d'excitation.

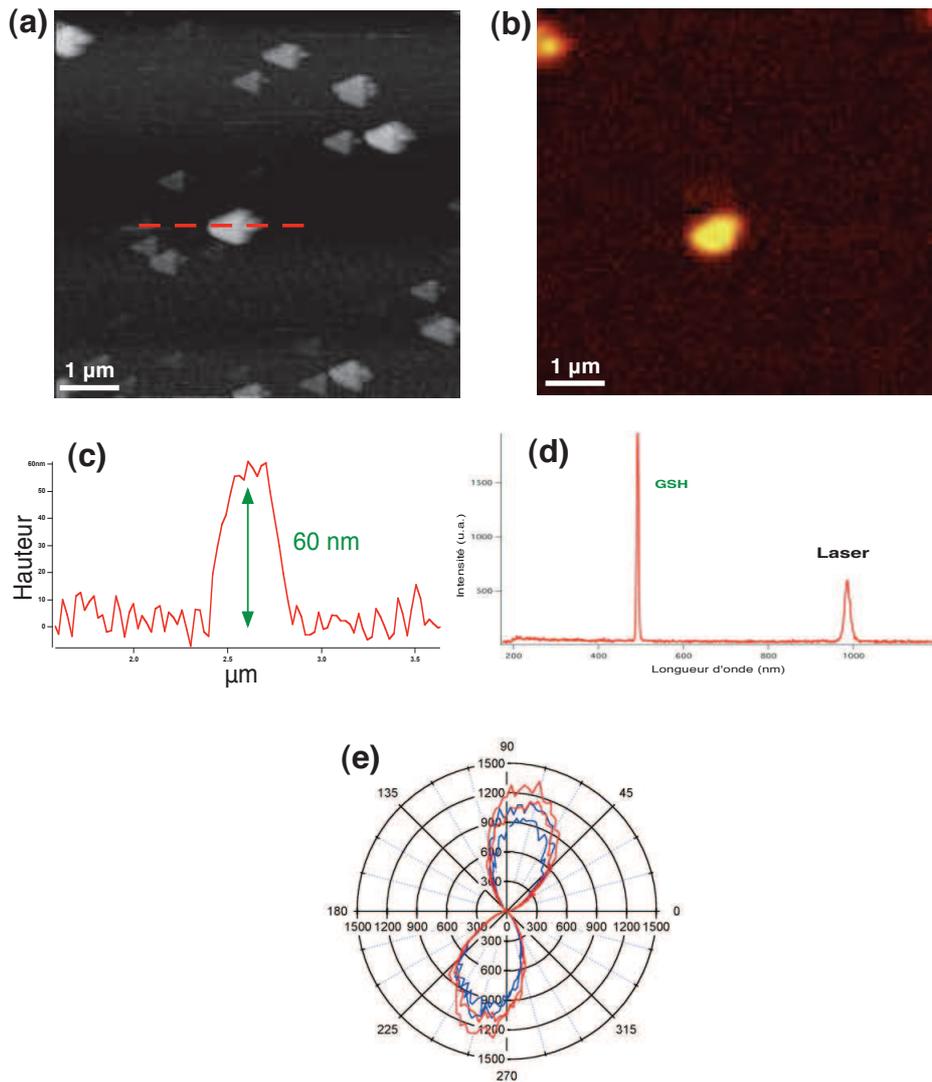


FIGURE 1.27 – Caractérisation complète d'un nanocristal isolé de KTP synthétisé par la méthode de coprécipitation : (a) Image topographique AFM d'une zone de l'échantillon. (b) Image optique de la même zone, (c) une coupe de l'image topographique d'une nanoparticule étudiée, (d) Image optique en fluorescence de fluorescence de la zone (c). Stabilité du signal de GSH à une puissance moyenne d'excitation $P=5$ mW, spectre du signal GSH centré sur $\lambda=493$ nm à la moitié de la longueur d'onde d'excitation. (e) et (f) Diagramme dipolaire et image défocalisée permettant de déterminer l'orientation du nanocristal en 3D.

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

Finalement, il apparaît que les nanocristaux de KTP synthétisés par coprécipitation montrent des propriétés identiques à ceux obtenus par croissance par flux.

Mais nous avons maintenant acquis la capacité de produire une grande quantité nanocristaux de KTP avec cette méthode de synthèse ce qui ouvre des perspectives pour les applications. Par ailleurs cette voie de synthèse assez légère permet d'envisager l'incorporation de différents ions dans la matrice de KTP, comme on va le voir ci-dessous.

Pour cela on peut imaginer introduire des ions lanthanides, en particulier l'ion Eu^{3+} , dans la maille cristalline du KTP. Ainsi, en plus des propriétés de GSH, on espère obtenir des propriétés de luminescence.

1.3.4 KTP synthétisé dopé Europium

La plupart des nanoparticules utilisées comme nanolabels, notamment en biologie, sont détectées via leur fluorescence. Parmi ces nanoparticules, celles constituées d'une matrice diélectrique dopée par des ions de terre rare apparaissent comme parmi les plus photostables. Il serait donc intéressant de rendre les nanocristaux de KTP actifs à la fois naturellement en GSH comme nous l'avons vu, mais aussi en luminescence tout en conservant les bonnes propriétés optiques issue de la transparence du KTP aux longueurs d'onde utilisées. La nanoparticule bimodale ainsi obtenue pourra être soumise à une double excitation : deux longueurs d'onde d'excitation complètement différentes par exemple, activer la GSH et/ou la luminescence selon les besoins de l'expérience.

Ce caractère bimodale, permet à ces nanocristaux d'être utilisés comme marqueurs pour la biologie. En effet, pour s'affranchir de l'endommageant des tissus biologiques et l'autofluorescence des tissus donnant un bruit de fond énorme qui diminue la qualité de l'image de fluorescence lorsqu'on les image par microscopie photonique. Ces nanocristaux sont excités dans l'infra-rouge qui est aussi une fenêtre de transparence dans les tissus biologiques. Puis cette GSH vient exciter un autre émetteur ou particule plus petit et qui possède un fort rendement quantique de luminescence ou de fluorescence. En effet, lorsqu'on compare la puissance d'excitation mise en jeu par rapport à d'autre système, on est largement en dessous. Les nano-émetteurs standard tels que des molécules, les quantum dots ou les structures métalliques, émettent un bon signal de fluorescence à condition sous forte d'excitation, d'où la difficulté d'extraire le signal du bruit surtout lorsque la taille de la particule devient de plus en plus petit.

L'idée consiste à doper la nanoparticule de KTP par des ions lanthanides (tels que les ions Eu^{3+}). En effet, le choix de lanthanide est important car le but est d'arriver à exciter l'ion lanthanide par l'intermédiaire de la GSH généré par le KTP, donc il fallut trouver un ion qui absorbe dans une bande de longueur d'onde de l'ordre de 500 ± 40 nm. Lorsqu'on regarde le spectre d'absorption des ions lanthanides, on trouve que l'ion Europium Eu^{3+} présente des propriétés optiques très intéressantes concernant son spectre d'absorption et des propriétés chimiques appropriées concernant les charges. En effet, le Eu^{3+} absorbe dans la plage de longueur d'onde de l'émission GSH du cristal de KTP. Comme le montre son spectre d'absorbance 1.28 [50], l'ion Eu^{3+} présente une raie d'absorption à 480 nm qui correspond à la transition électronique du niveau hyperfin ${}^7F_{0,1}$ du niveau fondamental vers le niveau hyperfin 5D_2 du niveau excité. Chimiquement l'état de charge de l'ion Eu^{3+} est intéressant car l'ion présente un déficit d'électrons ($3+$) qui est le même que celui de Titane dans la maille cristalline du KTP. On peut donc espérer faire une substitution au sein de la maille de KTP, en remplaçant quelques atomes de Titane par des atomes d'Europium à une concentration faible, en conservant la même méthode de synthèse de KTP par coprécipitation.

Synthèse de KTP et préparation de l'échantillon

Nous avons choisi de nous orienter vers une synthèse utilisant la coprécipitation pour l'obtention de nanocristaux de KTP dopé à l'Europium. Le schéma de synthèse

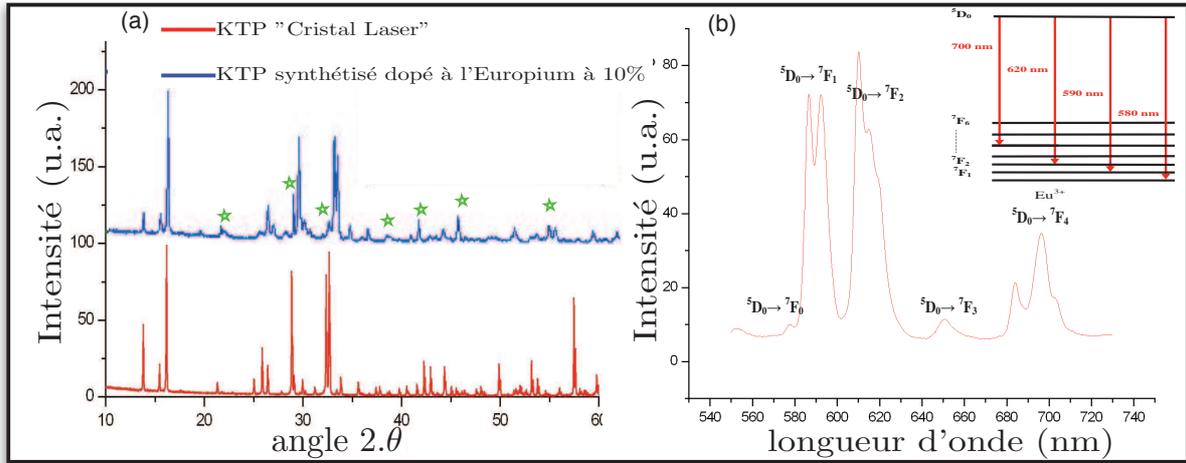


FIGURE 1.29 – (a) Spectre d'émission de la poudre de KTP contenant 10% d' Eu^{3+} comparé à celui de KTP référence de chez "cristal laser" les étoiles montrent les nouveaux pics apparaissant après le dopage à l'Europium. (b) Diagramme de transitions optique de l' Eu^{3+}

Etude optique sur les nanocristaux synthétisés de KTP dopé à l' Eu^{3+}

Les nanocristaux ainsi obtenus sont triés en taille puis mis en suspension dans de l'eau. Le processus de préparation de la solution est le même que celui utilisé dans le paragraphe précédent. Une fois la solution préparée, nous effectuons un dépôt sur un échantillon structuré avec des grilles numérotées à la tournette.

Ici pour observer les grilles, nous avons utilisé le MEB afin de repérer des zones où sont localisées des nanoparticules de KTP dopé à l' Eu^{3+} . L'autre utilité du MEB est que l'on peut explorer de larges zones de l'échantillon, ce qui permet d'évaluer la bonne dispersion des nanoparticules. Cette mesure aurait pris des jours si nous l'avions faite à l'aide de l'AFM uniquement. La figure 1.30 (a) présente une vue d'une grille de l'échantillon obtenue en utilisant un MEB. Si on effectue un balayage d'une zone de la grille, comme illustré sur la figure 1.30 (b), on obtient des nanoparticules assez isolées (les cercles servent juste à montrer les nanoparticules).

Après avoir choisi une zone d'étude, on peut ensuite placer notre échantillon sur le montage combinant la mesure en microscopie optique (GSH et luminescence) et topographique (AFM). La figure 1.31 "1" montre une image AFM d'une nanoparticule ainsi que son profil de hauteur. La taille estimée est de l'ordre de la centaine de nanomètres, ce qui est cohérent avec l'ensemble des valeurs obtenues lors de l'étude des paramètres de synthèse.

De façon à vérifier l'efficacité de GSH des nanoparticules dopées, on se positionne sur la même zone montrée sur l'image AFM et le balayage MEB. On excite maintenant l'échantillon avec le laser Ti-saphir ($\lambda_{exc} = 986 \text{ nm}$) avec une puissance moyenne incidente de 5mW. La figure 1.32 présente le signal GSH issu des nanoparticules entourées sur les figures AFM et MEB. Deux images typiques de balayage en microscopie de seconde harmonique pour un échantillon contenant des nanoparticules de KTP synthétisés correspondant à la polarisation d'excitation horizontale est repré-

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

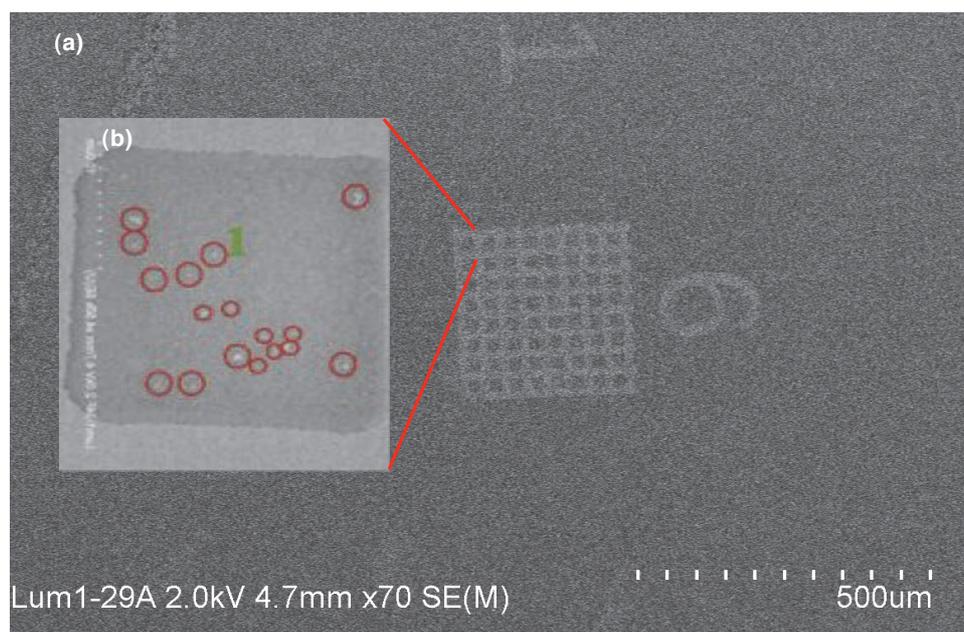


FIGURE 1.30 – (a) Vue d'une grille de l'échantillon obtenue en utilisant un MEB. (b) Image d'une case de la grille, on observe des nanoparticules assez isolées (les cercles servent juste à montrer les nanoparticules).

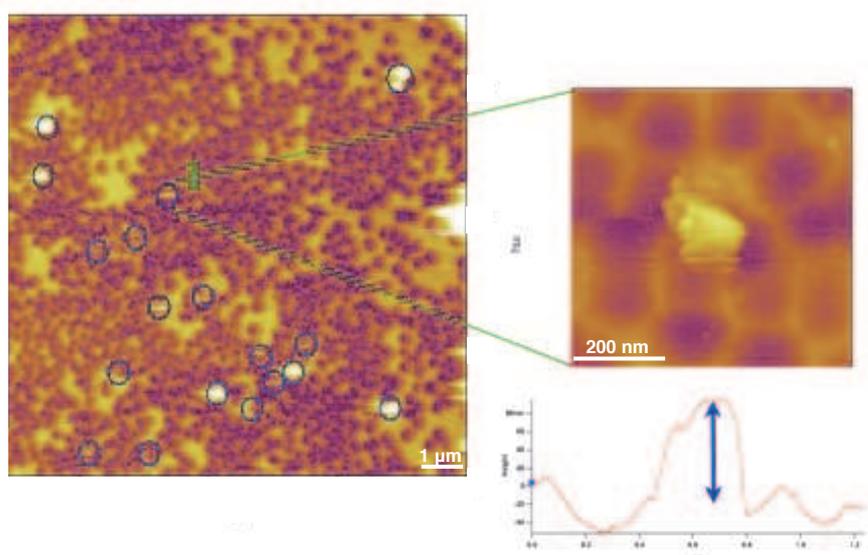


FIGURE 1.31 – Image AFM de la même zone de l'échantillon que la zone donnée par le balayage donné par le MEB et profil de la particule "1"

sentée sur la figure 1.32. Pratiquement toutes les nanoparticules de KTP émettent un signal GSH. A nouveau ce signal est stable 1.33 et le comptage de photons est à peu près le même que celui des nanoparticules non-dopés. Le signal GSH généré par les nanoparticules est stable : le dopage ne semble donc pas influencer l'efficacité de la GSH émise. Comme le montre la figure 1.33, nous avons pu reproduire les mêmes

résultats pour la GSH émise par une nanoparticule unique de KTP dopé Eu^{3+} que ceux obtenus pour une particule nondopée. On effectue une étude complète (comptage de photons, orientation, fluorescence,...) de la particule marquée "1".

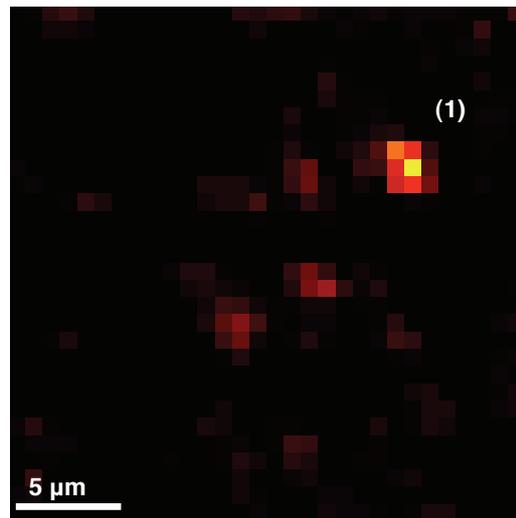


FIGURE 1.32 – Images par balayage en microscopie de seconde harmonique d'une zone d'échantillon contenant des nanoparticules de KTP synthétisées dopées Eu^{3+} . Image obtenue avec deux différentes polarisations d'excitation (a) horizontale et (b) verticale pour une puissance moyenne d'excitation de 5 mW.

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

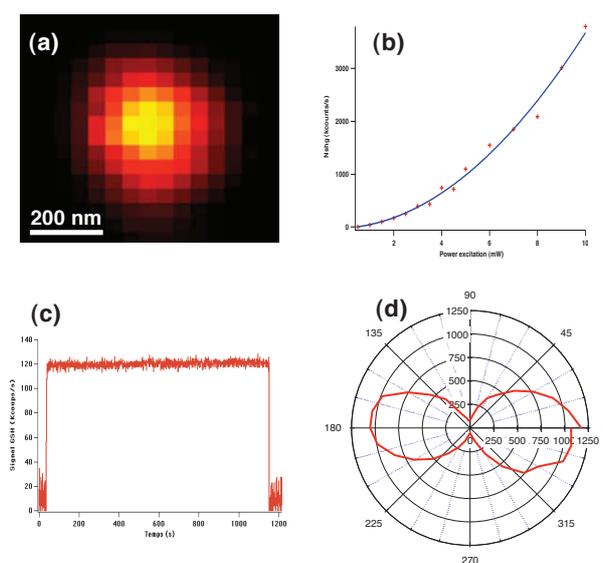


FIGURE 1.33 – Etude optique de la génération de seconde harmonique par un nanocristal de KTP synthétisé et dopé à l' Eu^{3+} . (a) Intensité du signal GSH généré par la particule étudiée sous excitation d'un laser infrarouge à $\lambda=987nm$ avec une puissance moyenne égale à $5mW$: le signal est parfaitement stable, (b) Evolution de l'intensité du signal SHG en fonction de la polarisation de l'excitation laser : on observe les lobes caractéristique d'une émission dipolaire. (c) Evolution de l'intensité du signal SHG en fonction de la puissance d'excitation : on observe une dépendance quadratique de l'émission en fonction de l'excitation, signature d'un processus à deux photons.

Microscopie confocale : Réponse optique de l' Eu^{3+}

Nous effectuons maintenant l'étude de la fluorescence émise par l'ion Eu^{3+} sous une excitation indépendante de la précédente, à la longueur d'onde $\lambda=532 nm$. En effet, l'absorption de l'euporium montre une bande de 400 à 600 nm. Nous avons choisi d'opérer à une excitation de 532 nm pour des raisons purement techniques (laser Nd :Yg doublé standard). Par ailleurs, cette longueur d'onde est proche de celle émise correspondante à la GSH des KTP pour l'excitation à 987 nm. Nous utilisons aussi un nouveau miroir dichroïque (cf Annexe) et un filtre passe bande adapté à la fluorescence de l'Euporium ($620\pm 40 nm$)).

Pour détecter la luminescence des ions, une amélioration sur notre montage expérimental est nécessaire. Elle consiste à placer un système confocal qui permet de collecter la lumière qui provient uniquement du volume focal correspondant à la zone d'interaction. Ceci permet de s'affranchir de la luminescence "parasite" qui pourrait éventuellement provenir d'un autre endroit de l'échantillon. Cette microscopie confocale permet donc d'améliorer la résolution spatiale et de se rapprocher de la limite de diffraction et d'augmenter le contraste des images même en présence de fond.

Pour permettre cette amélioration on place un trou confocal entre deux lentilles (cf figure 1.34), qui va permettre de se limiter uniquement aux photons provenant du point focal objet de l'objectif de microscope (du point objet au niveau de l'échantillon conjugué de la position du trou). La résolution transverse obtenue est alors de 250 nm

environ pour une excitation à 532 nm. Pour obtenir l'image complète d'une zone de l'échantillon, on déplace alors l'échantillon point par point à l'aide du même système piézo-électrique utilisé pour le balayage GSH. Le montage utilisé pour la détection est le même que celui utilisé pour observer la GSH. Une monture magnétique nous permet de basculer d'un miroir dichroïque à l'autre, de même pour les filtres à la fluorescence ou à la GSH.

Nous obtenons sur le balayage effectué d'une zone de l'échantillon, le signal émis par les nanoparticules montré sur la figure 1.35. Afin de vérifier si le signal émis est bien la fluorescence générée par l'Europium incorporé dans la structure de KTP, on enregistre le spectre ce signal. On obtient une raie intense sur le spectre centrée sur $\lambda=612$ nm, qui correspond à la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \mapsto {}^7\text{F}_2$ caractéristique de l'Europium. Ceci est la preuve que la co-existence de la GSH émise par la matrice du de KTP et de la fluorescence émise par les ions Europium.

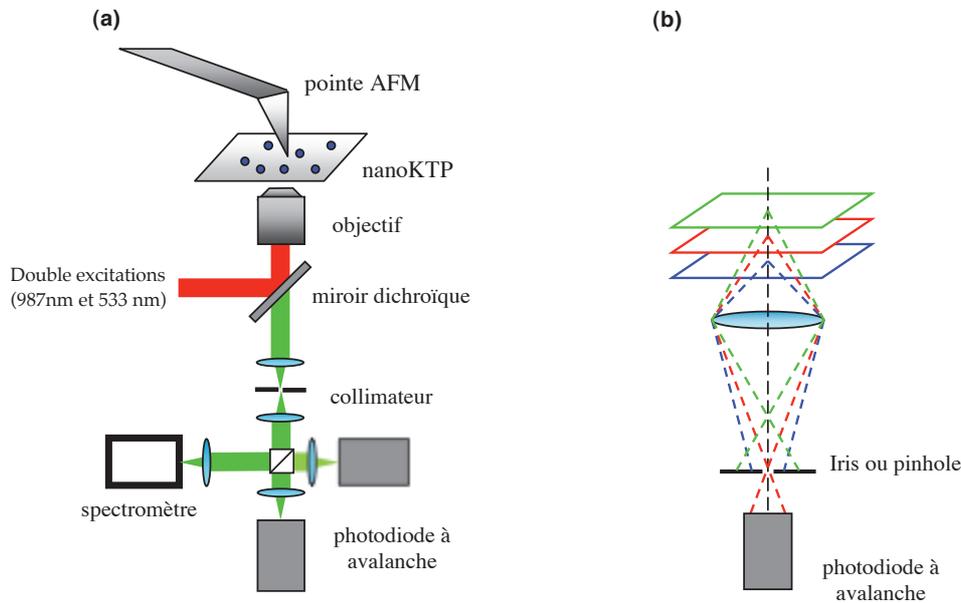


FIGURE 1.34 – (a) Schéma illustrant le principe d'un microscope confocal. Pour ce faire, on place un diaphragme devant le détecteur, dans le plan focal conjugué au plan focal de l'objectif (d'où l'attribut « confocal »). Ainsi, seule la lumière provenant du plan focal atteint le détecteur (b).

Notons qu'on observe quelques particules qui ne sont pas luminescentes, probablement parce qu'elles ne contiennent pas d'euporium, ou peut être parce que l'euporium se trouve en trop faible concentration ou bien encore que celui-ci se trouve à la surface du nanocristal de KTP et subi un phénomène de quenching ou une réaction chimique. Ceci pourrait peut-être expliquer l'observation d'un photoblanchiment de la luminescence sur certaines particules.

Nous considérons maintenant la particule "1" de la zone sélectionnée précédemment. Nous mesurons le signal de fluorescence et enregistrons son spectre (voir

1.3. La génération de seconde harmonique des nanocristaux de $KTiOPO_4$

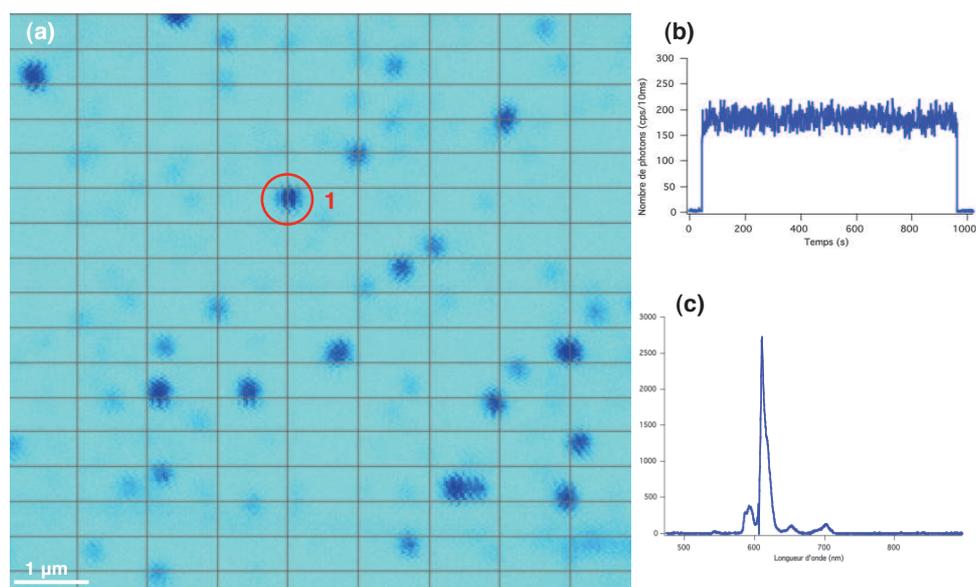


FIGURE 1.35 – Image de microscope par balayage optique de la fluorescence d'une grille de l'échantillon illustrant l'intensité de fluorescence émise par l'ion Europium incorporé dans des cristaux de KTP synthésés sous excitation d'un laser vert à $\lambda=532$ nm avec une puissance moyenne de $85 \mu\text{W}$. (b) Evolution de intensité de la fluorescence émise par la particule étudiée : l'intensité est parfaite photostable sous excitation laser à $\lambda=532$ nm avec une puissance moyenne égale $100\mu\text{W}$. (c) Spectre d'émission de la particule : le pic intense centré à $\lambda=612$ nm est la signature de l'émission de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+}

figure 1.35 (c)). On remarque tout d'abord que le signal est parfaitement photostable (cf figure 1.35 (b)). Le taux de comptage de photons donné par la photodiode est de l'ordre de 150 Kcoups/s pour une puissance moyenne d'excitation de l'ordre de $85 \mu\text{W}$. Cependant, la localisation exacte des ions d'Europium au sein de la matrice cristalline de KTP ne peut pas être déterminée avec certitude avec notre technique. Des études complémentaires ont donc été menées notamment via l'utilisation la fréquence de résonance magnétique nucléaire (RMN), afin de sonder l'environnement proche du phosphore dans la maille cristalline du KTP ceci couplé à des mesures de temps de vie de fluorescence.

La figure 1.36 récapitule l'étude qui a été faite sur le nanocristal de KTP marqué "1" synthésés et dopé à l' Eu^{3+} .

L'étude morphologique (AFM et MEB) a montré qu'il s'agissait de nanoparticules isolées. L'étude optique, par microscopie linéaire et non-linéaire, a montré que ces nouvelles particules sont des sondes optiques bi-modales, montrant une très bonne stabilité des signaux optiques émis, ce qui est encourageant pour les applications futures.

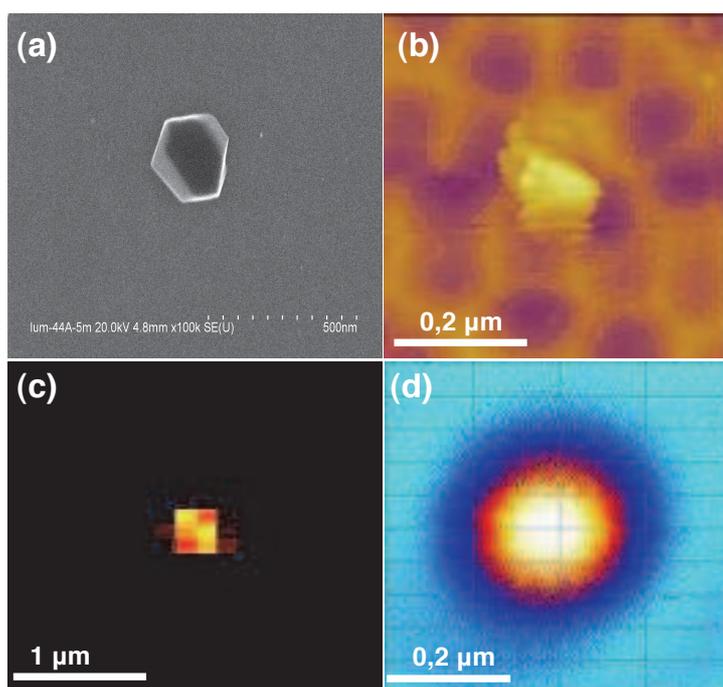


FIGURE 1.36 – Caractérisation complète d'un nanocrystal isolé de KTP synthétisé par coprécipitation et dopé à l' Eu^{3+} . (a) Image MEB d'une grille de l'échantillon. (b) Image AFM de la même zone de l'échantillon. (c) Image GSH de cette zone (résolution spatiale = 350 nm). (d) Image en fluorescence de la zone. $P = 100 \mu\text{W}$.

1.4 Conclusion

Dans ce Chapitre nous avons étudié des nanoparticules de KTP isolées issues de différentes techniques de synthèse. Elles émettent toutes un signal GSH remarquablement stable. Nous avons commencé par étudier des nanoparticules issues de la méthode de croissance par flux (procédé "Cristal Laser"). Des nanoparticules de petites tailles ont pu être isolées par une méthode de tri (centrifugation), conduisant à une population de nanocristaux de taille comprise entre 30 et 100 nm. Ces valeurs ont été d'abord déterminées par une mesure d'ensemble via la méthode de diffusion dynamique de lumière (DDL) sur une solution colloïdale de ces nanoparticules. Les mesures AFM de nanocristaux individuels déposés sur lamelle de verre donnent aussi une taille allant de 30 nm à 100 nm avec une valeur moyenne typique de 60 nm, en bon accord avec la mesure DDL. Nous avons ensuite étudié ces nanoparticules de KTP isolées par microscopie non-linéaire de seconde harmonique et analysé spectralement leur rayonnement en faisant varier la polarisation de laser d'excitation et les paramètres d'excitation.

L'efficacité du signal de génération de seconde harmonique d'une nanoparticule dépend de plusieurs paramètres. Les principaux paramètres sont la taille des particules, la polarisation du laser d'excitation ou encore la durée de l'impulsion de laser. En

1.4. Conclusion

effet, le signal GSH diminue très rapidement en fonction de la taille de la nanoparticule, l'intensité non-linéaire diffusée variant comme la puissance six du diamètre. Une réduction de la taille d'un facteur 2 entraîne une diminution de presque deux ordre de grandeur du nombre de photons GSH émis, ce qui rend la détection des particules plus petites est difficile. Pour améliorer l'efficacité de la GSH et rendre les petites particules détectables via leur GSH, nous avons réduit la durée d'impulsion du laser d'excitation par la compression de l'impulsion initiale d'un laser femtoseconde large bande (collaboration université de Varsovie). Lorsque la durée de l'impulsion est réduite, la puissance crête augmente, et nous avons pu ainsi augmenter d'un facteur 7 le signal GSH entre des impulsions de 150 fs et 13 fs. En principe, cela rend possible l'observation de nanocristaux de 20 nm de diamètre.

L'idée d'utiliser les nanoparticules de KTP comme sondes vectorielles de champ électromagnétique nous a amené à réaliser une étude détaillée du rayonnement optique d'une nanoparticule de KTP unique. L'étude a montré que le signal GSH dépend fortement de la polarisation d'excitation et de l'orientation de la maille cristalline dans l'espace. En tournant la polarisation du laser d'excitation, on obtient généralement un diagramme dipolaire, qui couplé à l'enregistrement de diagramme du rayonnement par imagerie défocalisée à l'aide d'une caméra sensible, permet de déterminer l'orientation de nanoparticules de KTP.

Dans une deuxième partie nous avons fait un pas en vue de l'utilisation des nanoparticules de KTP comme marqueurs biologiques. Deux verrous se posent alors : la possibilité d'obtenir d'une part de grande quantité de cristaux de KTP, et d'autre part des nanocristaux de petite taille ($\simeq 20$ nm). Nous avons montré qu'on pouvait synthétiser des nanocristaux de KTP purs avec une bonne cristallinité par voie dite de « coprécipitation ». Pour l'instant, cette nouvelle synthèse par voie chimique permet d'obtenir une grande quantité de nanocristaux de KTP avec des tailles allant de 30 à 500 nm. En utilisant les mêmes outils d'étude et de caractérisation que précédemment, nous avons effectué une étude sur des nanocristaux isolés et nous avons démontré que ces nanocristaux sont presque identiques que ceux issus de la croissance de microcristaux avec la même qualité des signaux optiques.

A la fin de ce Chapitre nous avons tenté de fabriquer des sondes bimodales ayant des propriétés de GSH ainsi que des propriétés de luminescence. Ces nouvelles sondes permettent d'utiliser la microscopie confocale en régime d'excitation continue, mais aussi en microscopie non-linéaire GSH. De façon plus fondamentale, ces nouvelles sondes actives pourraient permettre d'obtenir un signal de luminescence à partir de la génération de seconde harmonique locale de KTP. On aurait une nouvelle technique d'excitation originale par rapport à l'excitation directe à deux photons de la luminescence de l'ion Europium. En s'inspirant des résultats obtenus pour la synthèse de KTP pur, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la co-précipitation pour synthétiser des cristaux d'environ 100 nm de KTP dopé avec des ions d'Europium et cela en introduisant le dopant dans la phase qui précède la formation finale des cristallites de KTP. Toujours en utilisant, les mêmes outils d'étude et de caractérisation que précédemment, nous avons effectué une étude sur des nanocristaux isolés et tout d'abord montré que le nanocristal de KTP conservait son critère d'émission

non-linéaire (GSH). De plus grâce à une excitation indépendante à $\lambda=532$ nm et au montage confocal installé sur l'expérience nous avons réussi à observer et étudier la fluorescence émise par des ions Eu^{3+} inclus dans la matrice de KTP.

Il est envisageable d'incorporer d'autres types d'ions lanthanides, tels que l'Erbium ou l'Ytterbium. Concernant l'Erbium, des premier tests ont déjà été effectués au sein de l'équipe, qui ne sont pas présentés dans ce mémoire. Ils s'avèrent d'ores et déjà fructueux.

Génération de seconde harmonique par un dimère d'or

Sommaire

| | |
|--|----|
| 2.1 Introduction | 55 |
| 2.2 Généralités sur l'or | 58 |
| 2.2.1 Réponse optique de l'or | 58 |
| 2.2.2 Origine des effets non-linéaires | 70 |
| 2.3 Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux) | 72 |
| 2.3.1 Obtention des nanoparticules d'or et préparation de l'échantillon | 72 |
| 2.3.2 Mise en évidence de la GSH par un dimère d'or | 74 |
| 2.3.3 Caractérisation du signal émis par un dimère d'or | 82 |
| 2.3.4 Signal GSH en fonction de la distance entre les nanoparticules d'or | 89 |
| 2.3.5 Signal GSH en fonction de la différence de la taille entre les deux billes d'or | 95 |
| 2.4 Conclusion | 99 |

2.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un objet de taille nanométrique sont fortement modifiées par rapport à celles du matériau massif : elles dépendent de sa taille, de sa géométrie et de son environnement. Ces dépendances ouvrent de nombreuses possibilités pour contrôler et manipuler leurs propriétés photo-physiques : optique. Lorsque plusieurs nano-objets sont observés ou utilisés simultanément, cela se traduit par l'observations de propriétés moyennes de tous ces nano-objets. Outre la complexité de la modélisation de ces systèmes afin de valider les modèles théoriques, ceci limite les applications. De plus, la miniaturisation constante des dispositifs rend nécessaire l'utilisation d'un nano-objet unique comme nano-composant. D'autre part, les nano-objets présentent de nombreux champs d'applications : la nano-photonique,

la plasmonique, les composants optiques sub-longueur d'onde, les nano-capteurs, les marqueurs biologiques,... L'étude et l'utilisation de nano-objets individuels constituent des thèmes majeurs de la recherche actuelle.

Dans le domaine de l'optique, les nano-objets sont aussi utilisés comme nanosource permettant d'imaginer et de mettre en oeuvre la réalisation de nouveaux modes de microscopie (cf chapitre 1). Cependant, ces nano-objets peuvent être utilisés comme nanosource, de plus leur petite taille permet d'exciter des petits volumes. Parmi ces nanosources, on trouve les molécules fluorescentes, les nanocristaux semi-conducteurs, les centres colorés dans le diamant, les nanocristaux diélectriques non-linéaires comme les nanoparticules de KTP étudié au chapitre précédent, ou encore les nanoparticules métalliques. La réponse optique de ces nano-objets diffère d'une nanoparticule à une autre, et les propriétés de chacune couvrent un domaine précis. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux nanoparticules d'or. Par sa couleur, son aspect brillant, son caractère inaltérable et inoxydable, (d'où le qualificatif de métal noble) et par sa rareté, l'or est objet de fascination et de convoitise depuis des millénaires. L'or a d'abord été utilisé pour la bijouterie puis comme monnaie d'échange avant de devenir un étalon monétaire. Aujourd'hui encore, la principale application de l'or est la métallurgie avec la bijouterie (80%), puis l'électronique (contacts et connecteurs), et la dentisterie. Nous allons découvrir un nouvel aspect de l'or, sous forme de particules de taille nanométrique beaucoup de travaux sur les nanoparticules d'or ont été développés et leur champ d'application ne cesse de s'agrandir, avec leurs propriétés spécifiques et leur potentialité pour de nouvelles applications en physique, biologie, et chimie.

Nous nous sommes intéressés aux particules d'or, car ils présentent des propriétés optiques singulières à l'échelle nanométrique dues à la présence d'oscillations collectives des électrons, connues sous le nom de *résonances plasmon de surface*. L'excitation et la très forte localisation du champ électrique qui les caractérisent jouent un rôle très important dans la réponse non-linéaire des particules, comme par exemple la génération de seconde harmonique (GSH). Cette réponse non-linéaire dans les métaux nobles est connue et elle a été observée et confirmée durant cette dernière décennie pour différentes structures, exemple, dans des nanofils [12], dans des structures en T formées par un dimère d'or [34] ou encore dans des nano-antennes en forme de noeud papillon [52], d'autres structures présentant de GSH sont étudiées [29], [64], [75], [119], [31],... La forme, la taille des nanoparticules influent fortement sur l'efficacité de la génération de seconde harmonique émise [57], [97]. Ici nous allons nous intéresser à une structure simple dite dimère composée de deux nanosphères métalliques. Cette nanostructure présente quelques avantages par rapport à d'autres structures. En effet, la diffusion linéaire de cette nanostructure présente une multitude de propriétés spécifiques en fonction des paramètres géométriques [48], [98], [7], [96]. Les modes de plasmon couplés ont des fréquences de résonance qui peuvent être accordés sur l'ensemble du spectre visible en changeant la géométrie dimère [98]. La simple variation de la distance de séparation entre les deux particules d'or permet d'accéder à plein d'informations sur l'émission de la source. De plus, la densité du champ électromagnétique est grandement reliée à l'écart de dimère. De plus cette structure a été étudiée pour un autre phénomène non-linéaire qui est le mélange à quatre ondes [90], [104].

Ce chapitre s'articule autour de trois grands paragraphes :

i) Avant nous introduirons rapidement la réponse optique d'une nanoparticule métallique puis nous parlerons du couplage plasmonique de la nanostructure que nous utiliserons; le dimère d'or, puis nous finirons ce paragraphe par la présentation de quelques suggestions concernant l'origine de GSH dans un tel système.

ii) La deuxième partie consiste à former les structures de dimères d'or par la manipulation de nanoparticules au moyen de la pointe d'un microscope à force atomique. En effet, la structure de dimère d'or est formé de deux nanoparticules d'or de 100 nm préalablement isolées.

iii) Dans le dernier paragraphe nous présenterons les résultats expérimentaux correspondants à la réponse optique d'un dimère d'or sous régime d'excitation femtoseconde. Nous étudierons en détails la GSH en fonction de pleins de paramètres telles que : la polarisation de laser d'excitation, la distance qui sépare les deux particules d'or qui forment le dimère, la différence de taille entre les deux particules qui forment le dimère. Au final, nous finirons ce chapitre par présenter des calculs théoriques réalisés pour un système de dimère d'or.

2.2 Généralités sur l'or

2.2.1 Réponse optique de l'or

Dans ce paragraphe nous introduirons quelques généralités sur la réponse optique des nanoparticules métalliques, en l'occurrence les nanoparticules d'or excitées par une onde plane électromagnétique dans le cadre d'une approche classique basée sur l'approximation dipolaire. Nous introduirons le phénomène de résonance plasmon de surface. Une telle approche ne permet pas de rendre compte de tous les effets observés dans le phénomène d'interaction de la lumière avec la nanoparticule, tel que les effets purement quantiques, liés aux objets de très petites tailles, mais elle donne des outils assez simples pour décrire les principales propriétés optiques des nanoparticules. Aussi nous verrons l'influence de la taille, de la forme et de l'environnement diélectrique des nanoparticules sur cette résonance plasmon et les spectres (d'absorption, de diffusion et d'extinction) optiques qui lui sont associés. Nous commencerons par étudier les propriétés optiques d'un métal massif puis nous passerons à l'étude du confinement optique qui correspond à la limitation de l'étendue spatiale de la taille de la particule. Cette modification est à l'origine de changement des propriétés optiques d'une nanoparticule.

L'or massif est un métal noble constitué d'atomes possédant une structure électronique de bandes, comme le montre la figure 3.5. La première bande de valence (bande d'énergie d) est complètement remplie, et peu éloignée énergiquement de la bande sp de conduction, qui est le résultat de l'hybridation des bandes s et p).

L'interaction entre la lumière et le métal peut prendre deux formes dans le métal massif : les transitions interbandes mettant en jeu les électrons de valence et les transitions intrabandes concernant les électrons de conduction. En effet, si un photon incident possède une énergie suffisante pour faire passer l'électron d'une bande pleine (bande de valence) à une bande partiellement vide (bande de conduction), alors on parle d'une transition interbande. La couleur jaune de l'or, tout comme la couleur rouge du cuivre, résulte de transitions électroniques interbandes. Dans le cas de l'or, le seuil se situe dans le visible ($\lambda \sim 620$ nm) alors que pour l'argent, ce seuil est dans l'ultraviolet ($\lambda \sim 320$ nm), expliquant la couleur « gris métallique » plus classique de l'argent. Cependant, si l'énergie du photon est inférieure au seuil des transitions interbandes, alors on parlera d'une transition intrabande qui aura lieu. En effet, un électron dans un état occupé de la bande de conduction va passer dans un état vide de la bande de conduction d'impulsion très différente, la transition est assistée par une collision avec un phonon acoustique pour que l'électron puisse aller occuper un état vide de la bande de conduction.

Les propriétés optiques d'un métal sont dues essentiellement au comportement des électrons de conduction, il existe des modèles théoriques pour décrire ce comportement. Le modèle de Drude est tout à fait approprié pour décrire le comportement quasi-libres de ces électrons dans la bande de conduction. En effet, ce modèle se repose sur une approche classique avec une introduction phénoménologique des collisions électroniques. Il conduit à des résultats tout à fait satisfaisants pour des matériaux massifs. Dans le cas des nanoparticules, nous verrons plus tard qu'il faut

2.2. Généralités sur l'or

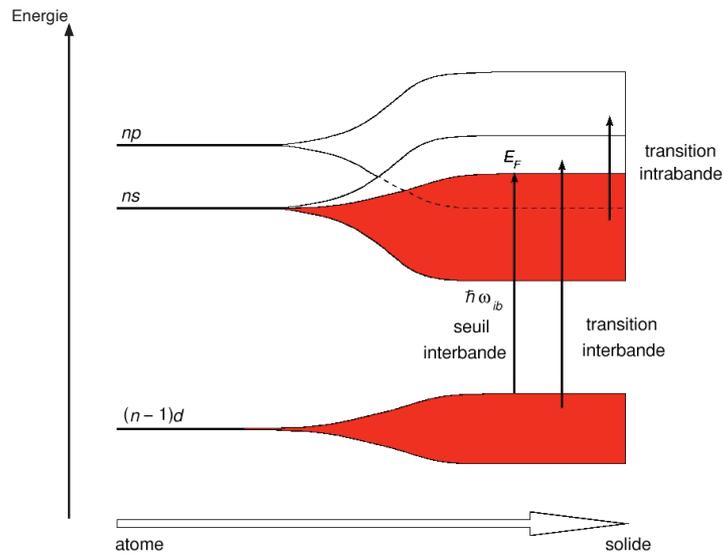


FIGURE 2.1 – Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, en allant des niveaux d'énergie de l'atome vers les bandes d'énergie du solide à l'état massif. Les deux types de transitions reportés (intrabande et interbande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible ou du proche UV. $\hbar\omega_{ib}$ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes.

tenir compte d'autres phénomènes. La théorie associée à ces phénomènes est bien décrite dans la littérature donne une référence générale. Nous ne faisons que rappeler quelques éléments de cette théorie dans la suite.

Modèle de Drude

Ce modèle phénoménologique a été introduit par Paul Drude en 1900. Il donne une bonne description de la dynamique intrabande des électrons de conduction et en particulier de la réponse optique des métaux alcalins. Ce modèle simple ne permet pas cependant de rendre compte fidèlement de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de certains métaux nobles. Néanmoins, il présente l'avantage d'être simple. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- les électrons du métal sont libres : il existe un "gaz électronique" où les électrons circulent librement,
- le champ magnétique est négligé,

Dans le cadre de ce modèle, les électrons de conduction du métal massif, considérés comme indépendants, se déplacent quasi-librement. Ces électrons subissent des collisions aléatoires avec d'autres électrons ou phonons, ions, défauts du réseau cristallin avec un taux de collision ou de relaxation τ qui représente le temps moyen entre deux collisions subies par un électron libre. Sous l'action d'un champ électrique extérieur incident $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, oscillant à la pulsation moyenne ω , les électrons oscillent eux aussi autour d'une position moyenne \vec{x}_0 . L'équation qui régit, \vec{x} , le déplacement des

électron s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} = \frac{-e\vec{E}}{m_{eff}}. \quad (2.1)$$

Dans cette équation, \vec{x} est le déplacement de l'électron autour de la position moyenne, le deuxième terme est un terme d'amortissement lié aux différents processus de collisions, avec $\gamma=1/\tau$. La solution en régime permanent de cette équation est :

$$\vec{x}(t) = \frac{e\vec{E}}{m_{eff}\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2.2)$$

Le déplacement des électrons induit un moment dipolaire. On définit la polarisation macroscopique du gaz d'électrons :

$$\vec{P} = -ne\vec{x} = -\frac{\epsilon_0\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\vec{E}, \quad (2.3)$$

où n est le nombre d'électrons libres par unité de volume, ϵ_0 la permittivité du vide et $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$ est appelée pulsation de *plasmon de volume* ou pulsation de Drude du solide massif. Ceci nous permet d'introduire la notion de fonction diélectrique, grandeur caractéristique de la réponse optique d'un matériau. Dans un matériau, les deux grandeurs vectorielles macroscopiques que sont le champ électrique \vec{E} et le déplacement \vec{D} sont reliées entre elles par la relation :

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (2.4)$$

Dans la mesure où l'intensité de champ appliqué n'est pas trop forte, la polarisation est reliée linéairement à \vec{E} par l'intermédiaire de la susceptibilité diélectrique du milieu selon la relation :

$$\vec{P} = \epsilon_0\chi\vec{E} \quad (2.5)$$

Compte tenu des relations ci-dessus, on obtient la fonction diélectrique :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.6)$$

La fonction diélectrique s'écrit, d'une manière générale, sous la forme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.7)$$

La fonction diélectrique s'écrit alors,

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.8)$$

Les parties réelle et imaginaire de $\epsilon(\omega)$ sont alors données par :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.9)$$

2.2. Généralités sur l'or

et

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.10)$$

Dans le domaine des fréquences optiques, on a $\omega \gg \gamma$, les fonctions diélectriques s'écrivent :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \quad (2.12)$$

Sur ces expressions, on voit que l'excitation du Plasmon de Volume correspond à l'annulation de la partie réelle de la fonction diélectrique conjointement à une très faible valeur de sa partie imaginaire. Dans l'infrarouge, l'énergie du photon est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les métaux nobles et la contribution interbande de la fonction diélectrique est négligeable. La mesure de sa partie réelle ε_1 permet donc de déduire ω_p et par suite, la valeur de la masse effective des électrons. On retrouve aussi dans le cadre de cette approximation que l'absorption $\alpha_{abs} = \omega \epsilon_0 \epsilon_2$ est proportionnelle à γ , c'est-à-dire à l'amortissement du mouvement électronique. On remarque que la partie imaginaire de la permittivité est une fonction de la longueur d'onde liée à l'absorption de matériau alors que la partie réelle est une fonction décroissante négative pour l'ensemble des longueurs d'onde du visible, proportionnel à γ c'est à dire à l'amortissement du mouvement électronique.

Comme indiqué précédemment, ce modèle est assez peu adapté à la modélisation de la fonction diélectrique dans le visible des métaux nobles. Le modèle de Drude permet de modéliser les transitions électroniques intrabandes dans le métal (perte ou gain d'un électron de conduction par exemple), mais ne permet pas de rendre compte des transitions interbandes, ou transitions hybrides. Il est donc assez bien adapté aux métaux alcalins, ou l'aluminium par exemple. Il devient moins précis lorsque l'on veut modéliser la fonction diélectrique de métaux nobles, tels que l'or, le chrome ou l'argent. En effet, pour ces métaux, il existe en plus des transitions intrabandes décrites précédemment, des transitions interbandes. Pour l'or, l'existence de transition interbandes entre les orbitales (d'orbitales $[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$) et les orbitales $6s$ de la bande de conduction conduit à un décalage de la pulsation plasmon vers les énergies plus faibles et donc un changement de la partie imaginaire de la fonction diélectrique au voisinage de seuils associés à ces transitions. Afin de tenir compte des limitations du modèle de Drude, des nouveau modèles tels le modèle de Lorentz-Drude ou celui de Brendel-Bormann ont été mis au point et tiennent compte d'autres contributions comme les transitions interbandes. La fonction diélectrique du métal peut donc s'écrire comme la somme de la fonction diélectrique de Drude plus la fonction diélectrique d'autres contributions :

$$\varepsilon = \varepsilon^D + \varepsilon^{cont} \quad (2.13)$$

- Le premier terme ε^D représente la composante intrabande de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevée de cette même bande. Il est décrit par le modèle

de Drude (2.6).

- Le second terme ϵ^{cont} correspond à la composante interbande de la constante diélectrique, liée aux transitions optiques entre les bandes de valence (essentiellement de la bande d) vers la bande de conduction sp .

Les modèles mentionnés plus haut améliorent grandement la modélisation de la réponse optique des métaux. Néanmoins, il reste une petite divergence entre les données expérimentales et les modèles au delà d'une certaine énergie ($\sim 4\text{eV}$) pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Partant des propriétés des métaux massifs rappelées précédemment, nous abordons dans le paragraphe suivant l'effet du confinement, c'est à dire l'effet de la limitation de l'étendue spatiale et son influence sur les propriétés optiques des métaux nobles.

Propriétés optiques des métaux confinés : Réponse optique d'une nanoparticule

De part leur petite taille et leur grand rapport surface sur volume, les particules métalliques présentent des propriétés optiques différentes de celles des matériaux massifs. Considérons une onde électromagnétique qui excite une nanoparticule métallique. Dans un premier temps, plaçons-nous dans le cas le plus simple de particules sphériques de rayon r assez petit par rapport à la longueur d'onde λ de la lumière incidente ($r \ll \lambda$) : c'est l'approximation dipolaire ou approximation quasi-statique. Dans ce cas on peut considérer que le champ électromagnétique appliqué est uniforme à chaque instant et en tout point du volume de la particule (pas d'effet de retard). Un phénomène de résonance du mouvement des électrons de conduction avec la lumière va se manifester qui est associé au fort confinement de la fonction diélectrique sous l'action du champ électrique. Ceci correspond à une oscillation collective des électrons de surface, appelée **Résonance de plasmon de surface** (RPS). On peut montrer que la pulsation de cette RPS dans l'approximation quasi-statique vaut [63] :

$$\omega_{RPS} = \frac{\omega_{PV}}{\sqrt{3}} \quad (2.14)$$

avec ω_P la fréquence de plasmon de volume dans un métal massif.

Lorsque la nanoparticule sera soumise à l'influence d'un champ électromagnétique incident à la longueur d'onde aux alentours de λ_{RPS} , un mouvement d'électrons libres de la nanosphère se déplace par rapport à la carcasse ionique fixe et qui va donner lieu à l'oscillation collective transverse résonnante des électrons de conduction. En d'autres termes, lorsque la particule est soumise à un champ électrique incident, les électrons de surface vont induire une polarisation de la particule comme cela est illustré dans la figure 2.2 et qui diffuse la lumière incidente. Ce dipôle produit une force de rappel et un champ électrique dipolaire qui rétroagissent sur le déplacement du nuage électronique et sur l'amplitude du champ électrique de l'onde électromagnétique.

Cette résonance de plasmon de surface apparaît sur un spectre d'absorption ou de diffusion d'une particule. La fréquence de résonance, la largeur spectrale et la sensibilité à la polarisation de la lumière sont déterminées par la nature, la taille des particules, leur forme et leur environnement diélectrique. Par exemple, plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules

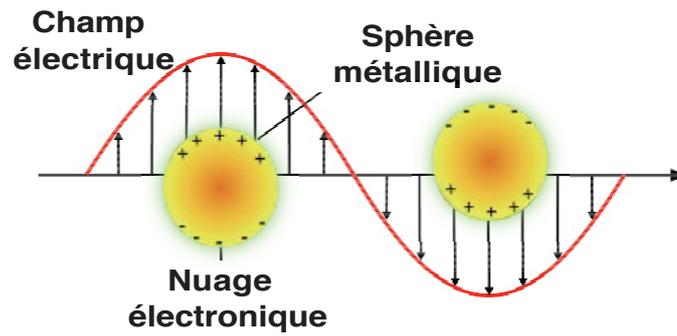


FIGURE 2.2 – Schéma représentant l'oscillation du nuage électronique d'une sphère métallique en résonance avec le champ électrique d'un rayonnement incident électromagnétique. Du fait des densités de surface ainsi créées, la nanoparticule se polarise sous excitation extérieur.

sont grandes plus le maximum de la BP se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître. Pour les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, la résonance plasmon de surface est située dans le domaine spectral du visible, ce qui explique les couleurs intenses que montrent les particules de ces matériaux observés, en réflexion et en transmission. La figure 2.3 illustre le spectre d'absorption théorique calculé pour une particule d'or de 100 nm de diamètre.

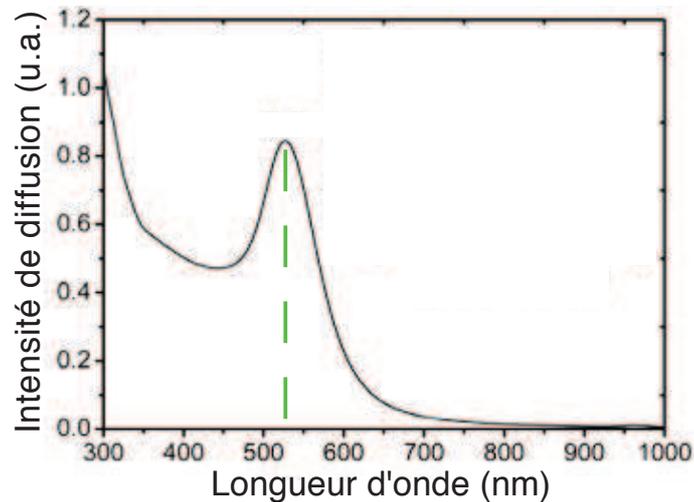


FIGURE 2.3 – Spectre de diffusion théorique d'une particule d'or de 100 nm. La résonance plasmon est à 530 nm

Maintenant il est intéressant de se demander quel sera le comportement de la nanoparticule lorsque le champ incident oscille au cours du temps, si la taille de la nanoparticule n'est plus négligeable devant la longueur d'onde de la lumière incidente

($2r > \lambda/10$). Pour une telle configuration, il faut tenir compte de la non-uniformité instantanée du champ dans la particule pour calculer sa réponse optique. Si l'on considère la nanoparticule comme une somme des dipôles discrets, on peut imaginer alors la conséquence de la non-uniformité du champ dans la particule : ces dipôles ne seront pas tous en phase et des modes multipolaires de la RPS vont apparaître. Ce déphasage est souvent appelé *effet retard* qui signifie que certains dipôles sont en "retard" par rapport aux autres. Alors la description quasi-statique présentée auparavant n'est plus valable, et la structure dipolaire obtenue pour un champ uniforme n'est plus la même, il faut prendre en compte les contributions multipolaires d'ordres plus élevés (voir figure 2.4). Le nombre de modes multipolaires de RPS augmente avec la taille de la nanoparticule, et va s'accompagner d'un décalage vers le rouge de la résonance. Le modèle de Mie est alors employé pour décrire la réponse optique de ces particules.

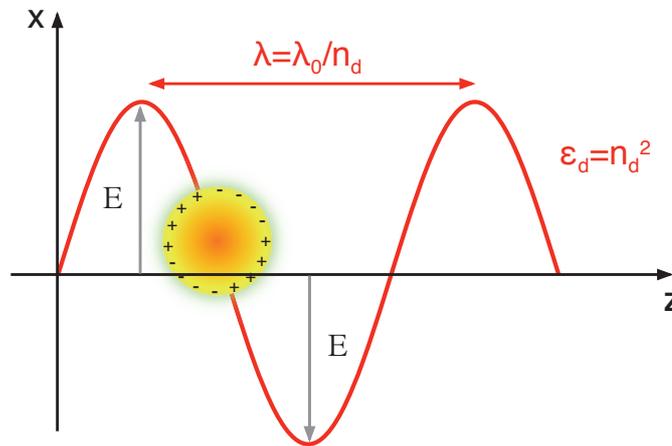


FIGURE 2.4 – Illustration de la non uniformité instantanée du champ pour une particule de diamètre non négligeable par rapport à la longueur d'onde d'excitation.

Fondée sur la théorie électromagnétique, la théorie donne une solution rigoureuse au problème de la diffusion d'une onde plane monochromatique sur une sphère métallique. Ce modèle, fondé sur un développement multipolaire du champ électromagnétique, consiste à résoudre de manière exacte les équations de Maxwell en coordonnées sphériques pour une particule entourée d'un milieu linéaire, homogène et isotrope dans lequel se propage une onde plane électromagnétique. Le développement des équations de la théorie de Mie est long et ne sera pas exposé ici. Il est possible de retrouver le développement dans son intégralité dans le livre de [22]. Les résultats les plus importants qui ressortent de cette analyse sont les expressions des coefficients d'extinction, d'absorption et de diffusion qui caractérisent la réponse optique d'une particule sous l'influence d'un champ extérieur. Nous rappelons que la section efficace d'extinction est la surface fictive totalement opaque associée à la lumière manquante au faisceau lumineux après interaction avec la particule, par rapport à la quantité de lumière du faisceau incident. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion correspondent à la capacité d'une particule à absorber et à diffuser le

faisceau incident. Les expressions obtenues par le modèle de Mie s'écrivent :

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2 \epsilon_d} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (2.15)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2 \epsilon_d} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re\{a_l + b_l\}, \quad (2.16)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff}, \quad (2.17)$$

où la variable l désigne l'ordre du multipole résonnant. a_l et b_l sont les coefficients de Mie pour le $l^{ième}$ multipole et ϵ_d est la constante diélectrique du milieu environnant. Pour la valeur $l=1$, le modèle de Mie se réduit à l'approximation dipolaire. Lorsque la taille de la particule augmente la contribution quadripolaire apparaît tout d'abord. Ce modèle appréhende bien les propriétés optiques d'une nanoparticule. Les principaux avantages de la théorie de Mie sont les suivants ;

- ce modèle fonctionne pour toutes les particules,
- il est valable pour toutes les tailles de particules, permettant ainsi de modéliser des particules non-sphériques avec des formes variées (ellipsoïde, bâtonnet, hexagonal,...).
- ce modèle permet aussi de prendre en compte l'influence de l'environnement qui entoure les nanoparticules via la valeur de leurs fonctions diélectriques.

Les paramètres tels que la forme, la taille, l'indice de réfraction du milieu et la nature de la particule, influencent de manière conséquente la réponse optique d'une particule [78], conduisant notamment à un décalage de la fréquence de résonance, mais également à un élargissement du pic de résonance et finalement à l'apparition de plusieurs pics. La figure 2.5 montre les spectres calculés trouvés dans la littérature [85], [51], [111], [97] montrant les différents effets des paramètres qui induisent des décalages de la position spectrale de la résonance. L'influence de la taille des nanoparticules, par exemple, sur la résonance plasmon est très nette. Ainsi, en contrôlant un ou plusieurs de ces paramètres, la réponse optique peut être modulée.

Les modèles rendant compte de la réponse optique de nanoparticules uniques, par exemple la théorie de Mie, permettent d'expliquer le phénomène de résonance de plasmon de surface et d'analyser l'influence de la nature du matériau, de l'environnement, de la forme et bien sûr de la taille sur la réponse optique. De nos jours, la recherche en nano-optique ne consiste plus à observer les plasmons de surface (c'est chose faite) mais plutôt d'utiliser cette résonance plasmon pour étudier d'autres phénomènes physiques. En effet, la localisation à l'échelle sublongueur d'onde du champ électromagnétique dans les nanoparticules peut être mis à profit dans les domaines de la nano-biologie pour la compréhension de fonctionnement cellulaire (biocapteur), en nano-optique afin d'augmenter la résolution optique des techniques de microscopie et la compréhension des phénomènes optiques, et plein d'autres domaines (information quantique, télécommunication, ...).

Dans la suite, nous nous intéresserons au couplage plasmonique entre les nanoparticules, plus précisément dans le cas d'un dimère d'or (où l'amplification locale du champ est fortement exalter dans les espaces séparant les nanoparticules métalliques lorsque celles-ci sont proches ($\leq 10nm$)).

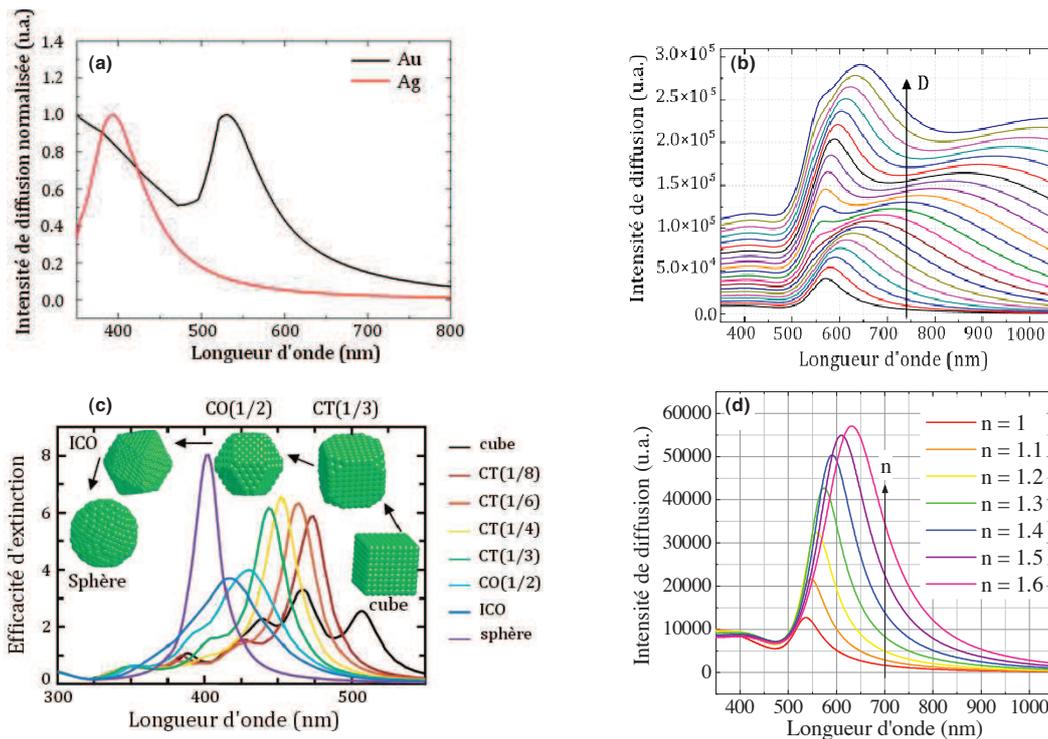


FIGURE 2.5 – Les paramètres induisant des changements du spectre de résonance plasmon : (a) Effet de la nature de la particule : comparaison des spectres de diffusion théoriques de particules d'argent et d'or de 100 nm de diamètre. (b) Effet de la taille : Spectres de diffusion théoriques de particules uniques d'or de diamètres différents dans un milieu d'indice de réfraction égal à 1,28. Le diamètre varie de 100 à 300 nm, la flèche indique le sens de l'augmentation du diamètre. (c) Effet de la forme : spectre d'extinction théorique montrant l'influence de la forme d'une particule d'argent. Les différentes formes des particules sont : cube, cube tronqué CT, cuboctaèdre (CO), icosaèdre (ICO) et sphère. Les volumes des particules sont égaux à 2.2 nm^3 . (d) : spectre de diffusion théorique d'une particule d'or de 100 nm de diamètre pour des indices de réfraction du milieu différents. La flèche montre le sens d'augmentation de l'indice de réfraction

Couplage plasmonique : cas d'un dimère d'or

Lorsque deux ou plusieurs particules sont à proximité, leurs nuages électroniques interagissent. Cette interaction électromagnétique, connue sous le nom de couplage plasmonique, induit des décalages de la position spectrale de la résonance de plasmon de surface par rapport à la réponse optique d'une nanoparticule unique. Ces effets de couplage sur la réponse optique de nanoparticules métalliques en interaction ont été l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques, au cours de ces dernières années. Le couplage plasmonique suscite un intérêt accru car il offre une forte exaltation locale du champ électromagnétique. Cette exaltation locale peut être utilisée dans de nombreux domaines, par exemple afin d'amplifier ou d'augmenter l'efficacité de l'émission de nanoparticules ou de molécules uniques. Dans la suite, nous allons nous intéresser uniquement au couplage plasmonique issu d'un dimère

d'or.

Un dimère du fait de sa géométrie simple, est le système le plus simple à étudier. D'autre part, des nombreux travaux théoriques ont été consacrées à ces objets. En effet, une nanostructure telle qu'un dimère d'or présente une forte exaltation locale du champ électromagnétique, sous excitation laser, autour de l'espace séparant les deux nanoparticules métalliques lorsque celles-ci sont très proches (≤ 10 nm). Ce confinement spectaculaire du champ électromagnétique entre les particules est prédit par la théorie. Ces effets ont été aussi mis en évidence expérimentalement, principalement sur des nanostructures obtenues par lithographie électronique (plots cylindriques, bâtonnets,...), et ont été modélisés au travers de différentes approches théoriques. En particulier, des méthodes récemment développées afin d'expliquer la réponse optique d'un dimère d'une manière qualitative, comme le concept de couplage électrostatique ou encore le concept d'hybridation des plasmons de surface associée à chaque "monomère" pour décrire la réponse optique de la nanostructure couplée.

La première méthode repose sur de simples considérations sur une interaction électrostatique qui correspond à une interaction forte correspondante à l'attraction entre charges de signes opposés situées sur les faces en regard de deux particules et qui sera d'autant plus intense que les particules seront proches. La deuxième approche est plus générale et plus quantitative permettant d'interpréter plus finement la réponse optique de nanoparticules en interaction. Elle consiste à représenter la structure énergétique d'un dimère sous forme analogue à celle d'une molécule diatomique de distance très faible pour qu'un couplage se produise. En effet, le couplage électrostatique entre les deux sphères de dimère va induire la levée de dégénérescence du niveau d'énergie de la particule isolée ; l'énergie de plasmon la plus élevée correspond alors à un état anti-liant tandis que celle de plus basse énergie correspond à un état liant. Ces états sont des combinaisons linéaires des modes d'oscillation dipolaires de chaque particule [86].

Ici nous allons nous appuyer sur les travaux récents théoriques de Romero *et al* [98] sur la réponse optique d'un dimère d'or pour expliquer le couplage plasmonique entre les deux nanosphères. En particulier nous considérons l'influence de la distance entre nanoparticules, le déplacement spectral et l'apparition des modes de résonance multipolaire.

Dans le cas d'une seule nanosphère métallique, le plasmon de surface localisé correspond à un fort champ électromagnétique près de la surface de la particule. Pour une particule de taille $2r \ll \lambda$, cette résonance est dominée par le mode dipolaire. Le rayonnement associé à cette résonance dépend de quelques paramètres, tels que l'intensité du champ exciteur, l'état de polarisation du champ exciteur ou encore la morphologie de la particule. Si l'on place deux particules identiques de rayon r côte à côte, séparées d'une distance d , alors les modes plasmon associés à chaque particule vont se coupler si la distance d est suffisamment faible. Ce couplage varie lorsqu'on fait varier la distance qui sépare les deux particules. En particulier, le spectre de la résonance plasmon se décale progressivement vers le rouge lorsque d diminue, et il fait un saut vers l'infrarouge lorsque les particules entrent en contact [95].

Cet effet peut être expliqué qualitativement en considérant les distributions de charge et de champs créés. Lors d'une excitation longitudinale, c'est à dire lorsque le champ électrique se trouve le long de l'axe de dimère, les électrons de conduction de chaque particule vont alors osciller et générer une distribution surfacique de charges de symétrie dipolaire au sein de chaque particule (cf figure 2.6 (a)). L'application du champ va permettre aux dipôles électrique d'être en phase et la distribution de charge de surface d'une particule est susceptible d'interagir avec celle de l'autre particule conduisant à une interaction électrostatique de type dipôle-dipôle qui est d'autant plus intense que les particules sont proches. Si les deux particules sont très éloignées, cette interaction est négligeable et le spectre total sera la somme des spectres identiques des particules individuelles. Cependant, si les particules sont proches, une interaction "forte" due à l'attraction entre charges de signes opposés sur les parties des sphères en vis-à-vis se produit, comme cela est montré sur figure 2.6 (b). Cette attraction entre les charges aura pour conséquence de freiner l'oscillation des charges sur chaque particule et donc de repousser la fréquence d'oscillation de l'ensemble vers les plus basses énergies [96]. Cette situation est analogue à celle de deux oscillateurs harmoniques couplés en mécanique classique. Dans le cas d'une excitation transverse, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des deux particules, la distribution de charges à la surface se fait non pas selon l'axe du dimère mais dans la direction perpendiculaire à celui-ci (fig 2.6 (c)). Dans ce cas, l'attraction entre charges est moindre et le couplage n'est pas efficace.

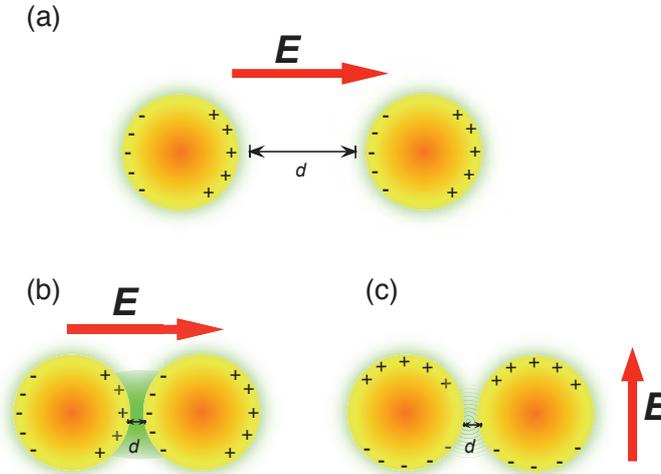


FIGURE 2.6 – Schéma pour illustrer l'interaction électromagnétique entre deux nanoparticules dans le cas d'excitation longitudinale et transverse : (a) la distance d entre les nanoparticules est grande devant le diamètre de la nanoparticule, (b) la distance d entre les nanoparticules est petite devant le diamètre de la nanoparticule. Les flèches indiquent l'excitation transverse et longitudinale du champ électromagnétique par rapport au dimère d'or.

Dans le cas où la distance interparticule est très faible $d/r \leq 0,02$ (quasi-contact métallique), le couplage plasmon est très fort, ce qui conduit à une extraordinaire exaltation du champ électromagnétique local en un point, en l'occurrence le point

2.2. Généralités sur l'or

de contact. Certaines études théoriques et modélisations ont décrit ce phénomène et nous pouvons avancer plusieurs hypothèses pour expliquer ce qui se passe à cet endroit précis :

* Il est possible, pour une distance interparticule faible, une condensation de charges va s'accumuler au point de contact. En réduisant la distance interparticule, ceci induit une forte accumulation des charges au gap qui sépare les deux particules. Afin de garantir la neutralité électronique dans cette zone, les charges sont redistribuées sur l'ensemble du dimère, entraînant un fort champ local au point de contact. Une modélisation du décalage spectral de la réponse optique en fonction de la distance d entre deux nanoparticules de 60 nm de diamètre est illustrée sur la figure 2.7 (a), extraite de la référence [Romero]. La modélisation est réalisée par la méthode des éléments finis (BEM), le spectre d'extinction montre un décalage de la raie de résonance plasmon vers l'infrarouge lorsque la séparation entre les particules diminue. On distingue sur les spectres des nouvelles résonances qui apparaissent dans le bleu et qui se décalent vers le rouge au fur et à mesure que le gap diminue. Ces pics sont associés à l'apparition de modes multipolaires (quadripolaire,...). Nous rappelons que la taille de dimère n'est plus négligeable devant la longueur d'onde, et que des modes multipolaires sont susceptibles d'apparaître à cause de l'effet retard.

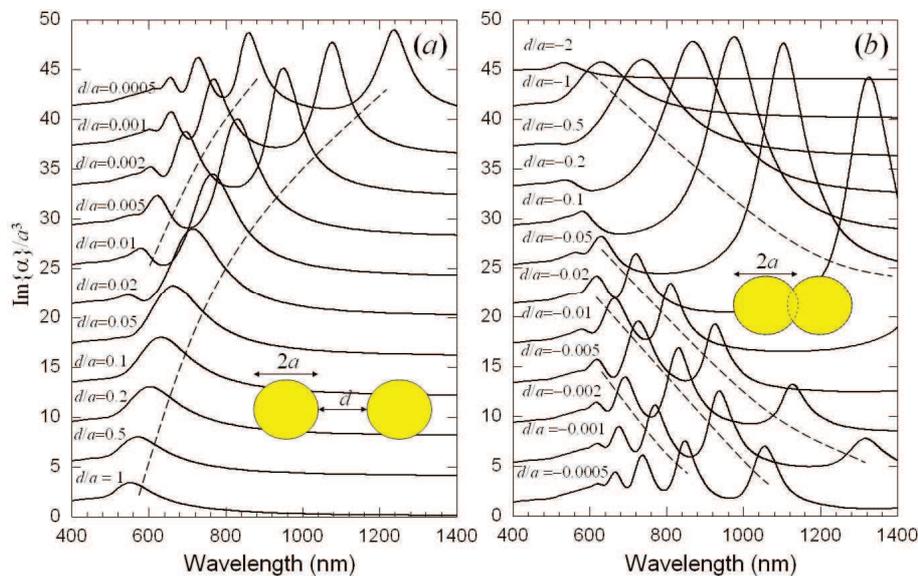


FIGURE 2.7 – Figure extraite de [Romero] : Spectres d'extinction longitudinale d'un dimère d'or de diamètre $r=60$ nm calculés par la méthode des éléments finis (BEM) en fonction des rapports d/r , d est la distance interparticule : (a) $d/r > 0$, (b) $d/r < 0$. La quantité reportée en ordonnée n'est pas directement l'extinction mais la partie imaginaire de la polarisabilité des objets. Pour guider l'oeil, les points pointillés indiquent le décalage de la raie plasmon vers l'infrarouge.

* Une autre explication pourrait venir de la géométrie de la zone délimitée par

les surfaces de contact des particules. Cette zone pourrait être considérée comme un condensateur où viennent s'accumuler les charges de surface, entraînée par le champ électrique excitateur. En effet, cette zone est très différente du cas idéal, à savoir deux arcs de cercles de même courbure, mais plutôt une région assez complexe. En effet, la géométrie des particules n'est pas tout à fait sphérique : elles présentent des facettes correspondant à la croissance des plans cristallographiques des nanoparticules. Ceci peut engendrer un contact entre les coins des facettes, donc un grand nombre de points de contact où les charges s'accumulent localement. Le champ total correspond à la somme de tous ces champs locaux [67], [118].

Dans cette partie, nous avons tenter d'expliquer quantitativement le couplage plasmonique. Nous avons vu aussi que le couplage plasmonique pour un dimère d'or est hautement sensible à la distance du gap entre les deux particules ainsi qu'à la morphologie des particules qui forment le dimère. Nous avons aussi avancé quelques hypothèses pour expliquer les raisons physiques qui mènent à l'exaltation du champ électromagnétique au niveau de la zone de contact.

Cependant, les calculs théoriques ne rendent pas compte de l'origine du comportement, il faut donc prendre en considération la géométrie facettée des nanoparticules quand elles n'ont pas une parfaite symétrie sphérique, la taille exacte des nanoparticules et beaucoup d'autres paramètres.

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux effets optiques non-linéaires dans les métaux nobles, en particulier l'or.

2.2.2 Origine des effets non-linéaires

Les effets non-linéaires optiques dans les métaux ont été étudiés théoriquement [101], [41], [82] et approuvés expérimentalement [32]. Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre. Cependant, les propriétés non-linéaires du matériau sont toutefois fortement liées à sa composition chimique ainsi qu'à sa nanostructure, c'est-à-dire notamment à la non-centrosymétrie. Cette non-centrosymétrie est associée à plusieurs paramètres telles que la maille cristalline, à la taille de la particule ou encore à la morphologie de la particule,... Dans le chapitre 1, nous avons démontré la réponse optique non linéaire d'un matériau diélectrique non-centrosymétrique pour des nanoparticules d'un matériau connu : le KTP [69].

Comme nous venons de le voir, les nanoparticules de métaux nobles présentent des propriétés optiques remarquables dans le visible et le proche UV, liées au phénomène de résonance de plasmon de surface (RPS). Cependant, l'absorption d'énergie lumineuse par des nanoparticules comme l'or dispersées dans un milieu diélectrique (matériaux isolants) génère à la fois des effets optiques, linéaires [95], [7] et non linéaires [71], [103], et thermiques, qui s'influencent mutuellement et de manière différente selon les échelles de temps considérées, de quelques femtosecondes à plusieurs nanosecondes. Dans le cas des nanoparticules de métaux nobles tel que l'or, présentant une symétrie d'inversion dans la maille cristalline, il n'y a pas de réponse locale de volume. Seule une réponse locale de surface existe de par la rupture de la sy-

métrie d'inversion au niveau de l'interface particule-matrice. Si de plus on s'intéresse à des objets de forme centrosymétrique, on peut alors montrer qu'il n'y a pas de diffusion dipolaire. En optique linéaire, la réponse des particules peut être très bien reproduite en utilisant la théorie de Mie appliquée à une particule parfaitement sphérique et ce quelque soit la taille de la particule (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres de rayon). Il en est tout autrement pour la réponse non-linéaire. Contrairement au résultat attendu, plusieurs études ont montré la présence des effets non-linéaires [59] de la GSH dans les particules métalliques dans certaines configurations tels que : les nano-réseaux [87], les nano-fils [112], ou nano-étoile, ou encore des structures en forme de T [29],[64].

Dans ces expériences, la non-centrosymétrie de la morphologie des particules étudiées semble une bonne candidate pour créer la brisure de symétrie, et que cet effet non-linéaire vient aussi du fait que le plasmon joue un rôle important dans l'exaltation de ce phénomène. En effet, les effets non linéaires des nanoparticules résident dans les très forts champs locaux qui règnent autour d'elles, la résonance de plasmon excitée par l'onde lumineuse incidente engendre des champs électriques très intenses et localisés autour de la particule plus la forme de la particule s'éloigne de sa forme sphérique plus cette exaltation est forte et plus la GSH est prononcée. Néanmoins, les particules métalliques sphériques peuvent aussi présenter une réponse non-linéaire si leur taille ne devient plus négligeable par rapport à la longueur d'onde d'excitation. En effet, ceci va engendrer des effets de retard qui vont agir sur la distribution des charges surfaciques à son tour elle fera apparaître des contributions supplémentaires dans la réponse optique de la particule tel les contributions multipolaires qui créent une brisure de symétrie, d'où la GSH. Cependant, cette GSH reste très faible pour les nanoparticules métalliques. D'autres phénomènes non-linéaires dans les nanoparticules d'or sont explorés tel la diffusion hyper Rayleigh [32] où il a été montré que la génération de seconde harmonique par des nanoparticules d'or dont le diamètre varie de 20 nm à 100 nm a été étudiée par diffusion hyper Rayleigh en polarisation. Pour les petites nanoparticules, la réponse non linéaire est purement dipolaire électrique indiquant une brisure de la symétrie sphérique de la forme de la particule. Pour des nanoparticules de plus grand diamètre les effets retard ne sont plus négligeables et la contribution quadrupolaire électrique devient prépondérante. La réponse optique non-linéaire des nanoparticules d'or a été étudiée sous excitation de 3 faisceaux (mélange à quatre ondes) [90]. Dans notre cas nous allons étudier seulement les effets non linéaires d'ordre 2 en particulier la GSH générée par les particules d'or. Plus précisément nous allons étudier la réponse optique non linéaire d'un système simple qui est un dimère d'or.

En effet, l'intérêt d'utiliser un dimère d'or est qu'un tel système est simple et permet d'étudier l'influence de couplage plasmon sur la réponse optique. En effet, la diffusion linéaire de cette nanostructure présente une multitude de propriétés spécifiques en fonction des paramètres géométriques. Les modes de plasmon couplés ont des fréquences de résonance qui peuvent être accordées sur l'ensemble du spectre visible en changeant la géométrie du dimère. En outre, la densité du champ électromagnétique est grandement renforcée par l'écart de dimère. Ici nous proposons une étude complète de signal GSH issu d'un dimère d'or formé à partir des nanoparticules d'or isolées par nano-positionnement à l'aide d'une pointe AFM.

2.3 Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

En optique non linéaire, l'un des processus les plus simples est la génération de second harmonique, au cours duquel deux photons à une fréquence fondamentale sont convertis en un seul photon à la fréquence harmonique. Nous allons montrer qu'un dimère d'or, malgré la centrosymétrie apparente de ce système, se révèle être une source brillante de GSH à l'échelle nanométrique sous certaines conditions. La compréhension de ce phénomène est indispensable si l'on veut envisager le développement de nanostructures métalliques actives possédant des fonctions optiques avancées. Ceci permettrait d'ouvrir très largement le champ de la microscopie non linéaire, notamment dans le domaine de l'optique intégrée ou des sciences analytiques.

Récemment, des études sur la réponse optique non-linéaire ont été faites sur des dimères d'or. L'équipe de Novotny et al ont étudié la réponse optique d'un dimère d'or sous excitation de deux faisceaux lasers qui génère une quatrième onde à $2\omega_1 - \omega_2$ (mélange à quatre ondes) avec une intensité brillante et très efficace, cette réponse est due au fort couplage plasmonique, associée au couplage plasmon dû à l'oscillation collective des électrons de conduction de chaque particule, qui exalte le signal non-linéaire. Ils ont aussi démontré la dépendance de l'intensité de signal émis en fonction de la distance entre les deux particules qui forment le dimère d'or [42]. De plus la réponse optique a été utilisée comme sonde, après fonctionnalisée au bout d'une pointe AFM, pour champ proche optique pour l'imagerie de fluorescence à haute résolution [90]. Encore la génération de second harmonique par des dimères d'or dont le diamètre varie de 20 nm à 100 nm a été étudiée par diffusion hyper Rayleigh en polarisation. [83], [32].

Ici, nous allons étudier expérimentalement la GSH émise par un dimère d'or. Nous commencerons par détailler la procédure d'obtention des échantillons de particules d'or, puis nous décrirons le montage expérimental qui nous a permis d'observer la GSH des dimères d'or. Par la suite, nous détaillerons l'étude optique complète d'un dimère d'or et ainsi que la méthode de manipulation des nano-objets avec une pointe d'AFM; notamment former des dimères d'or. Enfin nous discuterons les résultats obtenus et nous conclurons.

2.3.1 Obtention des nanoparticules d'or et préparation de l'échantillon

Dans cette partie, nous présentons en détail les résultats expérimentaux. Avant toute mesure optique, il faut préparer des échantillons adaptés, en déposant à la tournette des nanoparticules métalliques d'or sur des substrats massifs et transparents, afin d'obtenir une bonne dispersion de particules isolées pour les étudier avec notre montage expérimental. Dans les deux paragraphes qui suivent, nous expliquons en détail la préparation des échantillons.

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

Solution de nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont issues d'une solution commerciale provenant de la société BBI (British Biocell International) corporation. Elles sont synthétisées par voie chimique en faisant croître en solution des nanoparticules jusqu'à une taille moyenne déterminée. Cette méthode de synthèse donne accès à une large gamme de tailles, allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Il est également possible d'obtenir des formes variées : carré, sphère, triangle, bâtonnet,... Cela est dû à la façon avec laquelle ces particules croissent, engendrant l'apparition de facettes à la surface correspondant aux plans cristallins du solide massif. On peut changer la couleur émise par les nanoparticules d'or simplement en jouant sur la taille et la forme de ces dernières (voir figure 2.8). La solubilité de ces nanoparticules est assurée par un surfactant qui est l'acide citrique. Ces molécules forment des micelles autour des nanoparticules, ce qui permet de maintenir les particules en suspension dans l'eau. Nous avons utilisé une solution contenant des particules d'or de 100 nm de taille moyenne pour tous les échantillons qui ont servis à cette étude.

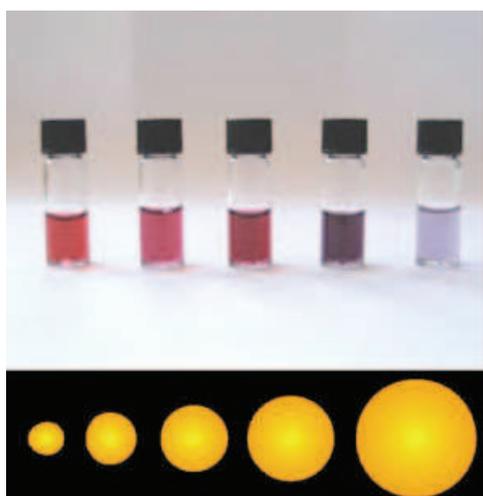


FIGURE 2.8 – En fonction de la forme et la taille des nanoparticules d'or, la solution apparaît avec diverses colorations. De gauche à droite : nanoparticules d'or de 14 nm, 20 nm, 35 nm, 50 nm et 100 nm de diamètre. En fonction de leur taille, les nanoparticules n'absorbent pas la lumière de la même manière, d'où la coloration.

Fonctionnalisation de l'échantillon

La solution de nanoparticules d'or est déposée à l'aide d'une tournette sur un substrat de verre préalablement silanisé. En effet, afin d'obtenir une dispersion homogène et monodispersée de nanoparticules, nos collaborateurs au Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique (Thierry Gacoin et Sandrine Perruchas), déposent une monocouche de silane à la surface de la lame de verre. Les silanes sont des molécules organiques contenant des groupes fonctionnels - tels que des groupes aminés avec une terminaison NH_3^+ . Par ailleurs, une particule métallique

telle que l'or porte spontanément des charges négatives à la surface. Lorsqu'on la dépose sur une surface silanisée, il y aura donc une interaction électrostatique entre ces charges négatives de l'or et les charges positives du groupe aminé NH_3^+ . La figure 2.9 schématise le principe de dépôt de nanoparticules à la tournette (ou spin-coating).

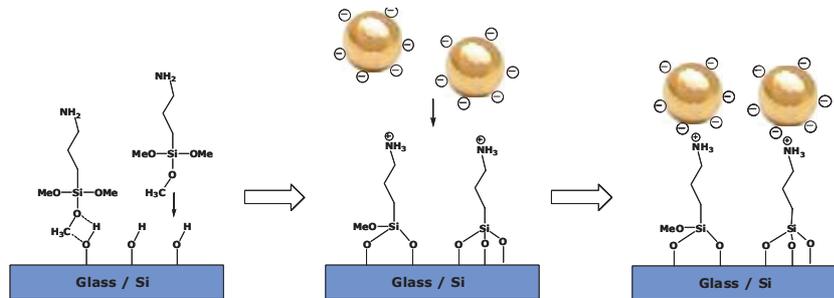


FIGURE 2.9 – Fonctionnalisation de la surface du substrat par une couche de silane (groupe aminé avec une terminaison NH_3^+ (étape 1), puis ajout des nanoparticules d'or (étape 2).

Toutes les expériences que nous décrivons dans ce chapitre ont été réalisées avec des particules d'or de 100 nm issue d'une seule et même solution. Les substrats massifs sur lesquels ont été déposées les nanoparticules sont des lamelles de verre de $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dont nous avons structuré la surface. Avant le dépôt des nanoparticules d'or et la structuration, les lamelles sont nettoyées à l'aide d'une solution de Piranha (mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2), puis elles sont placées dans un "plasma cleaner".

Le nettoyage plasma consiste à éliminer les impuretés et les contaminants des surfaces grâce à l'utilisation d'un plasma énergétique créé à partir d'espèces gazeuses, tel que l'oxygène. La structuration consiste à déposer une grille d'or numérotée sur la lamelle de verre par lithographie. Les cellules de la grille sont de taille $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$. Les principes de la fabrication et de structuration de l'échantillon sont les mêmes que ceux utilisés pour les nanocristaux de KTP et détaillés dans le chapitre 1. Une image AFM de dépôt est présentée sur la figure 2.10, montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'or sur les échantillons.

Néanmoins, on trouve des fois quelques agrégats qui se forment à la surface de l'échantillon, ceci s'explique par un vieillissement de la solution qui se traduit par l'agrégation des particules entre elles. Plus la solution est vieille plus les particules s'agrègent. En général, la durée de vie d'une solution est de 12 mois.

2.3.2 Mise en évidence de la GSH par un dimère d'or

La génération de la seconde harmonique des dimères d'or formés sur un substrat de verre est détectée à température ambiante par microscopie optique, à l'aide du même dispositif expérimental utilisé pour la détection de GSH des nanocristaux de KTP (un microscope optique couplé à un microscope à force atomique).

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

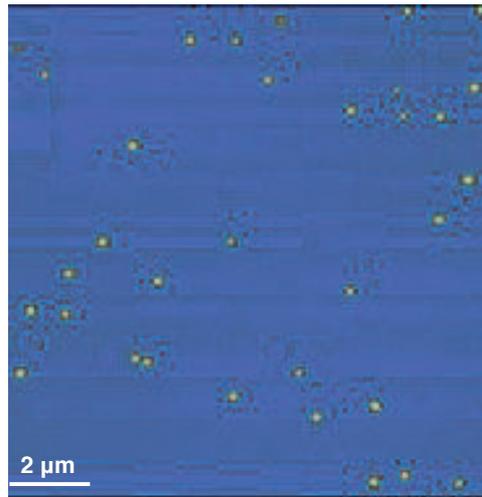


FIGURE 2.10 – Une image AFM d'une zone de la surface de l'échantillon montrant la bonne dispersion des nanoparticules d'or.

Montage expérimental

Dans son principe, le dispositif expérimental est représenté sur figure 2.11. Pour exciter les dimères d'or qui sont déposés sur une lame de verre, on utilise la même source d'excitation que pour l'étude de KTP, à savoir un laser femtoseconde impulsionnel et accordable en longueur d'onde entre 800 et 1000 nm. L'observation ainsi que l'analyse du signal de GSH des dimères d'or sont assurées par le même système d'acquisition, en l'occurrence deux photodiodes avalanches en régime de comptage de photons, un spectromètre afin d'enregistrer le spectre d'émission de GSH, une caméra sensible pour la détection du rayonnement d'un dimère, et enfin un microscope à force atomique qui permet de réaliser l'image topographique des dimères et qui servira dans la suite pour la nano-manipulation des particules d'or. L'acquisition des données et le pilotage du système est assuré par un programme écrit sous le logiciel Igor.

On verra dans la suite comment on peut obtenir *simultanément* une image optique et topographique de l'échantillon.

Corrélation entre microscopie optique et microscopie AFM

La partie mécanique du dispositif a été réalisée entièrement par les ateliers du laboratoire (J.P. Madrange). Elle est très modulable et permet une grande flexibilité dans la réalisation des expériences. Le microscope optique est monté en configuration inversée ce qui nous permet de positionner l'AFM au dessus de l'échantillon et ainsi obtenir en simultanée une image optique et une image topographique de la même zone. Afin d'arriver à ce résultat, toute une série de pré-réglages est nécessaire.

Tout d'abord l'échantillon est éclairé en transmission avec une source de lumière blanche. Ceci permet d'avoir un aperçu de l'état de la surface de l'échantillon. Les nanoparticules apparaissent par leur diffusion linéaire de la lumière. On les observe grâce à une camera standard "uEye". Une zone de l'échantillon est sélectionnée avec

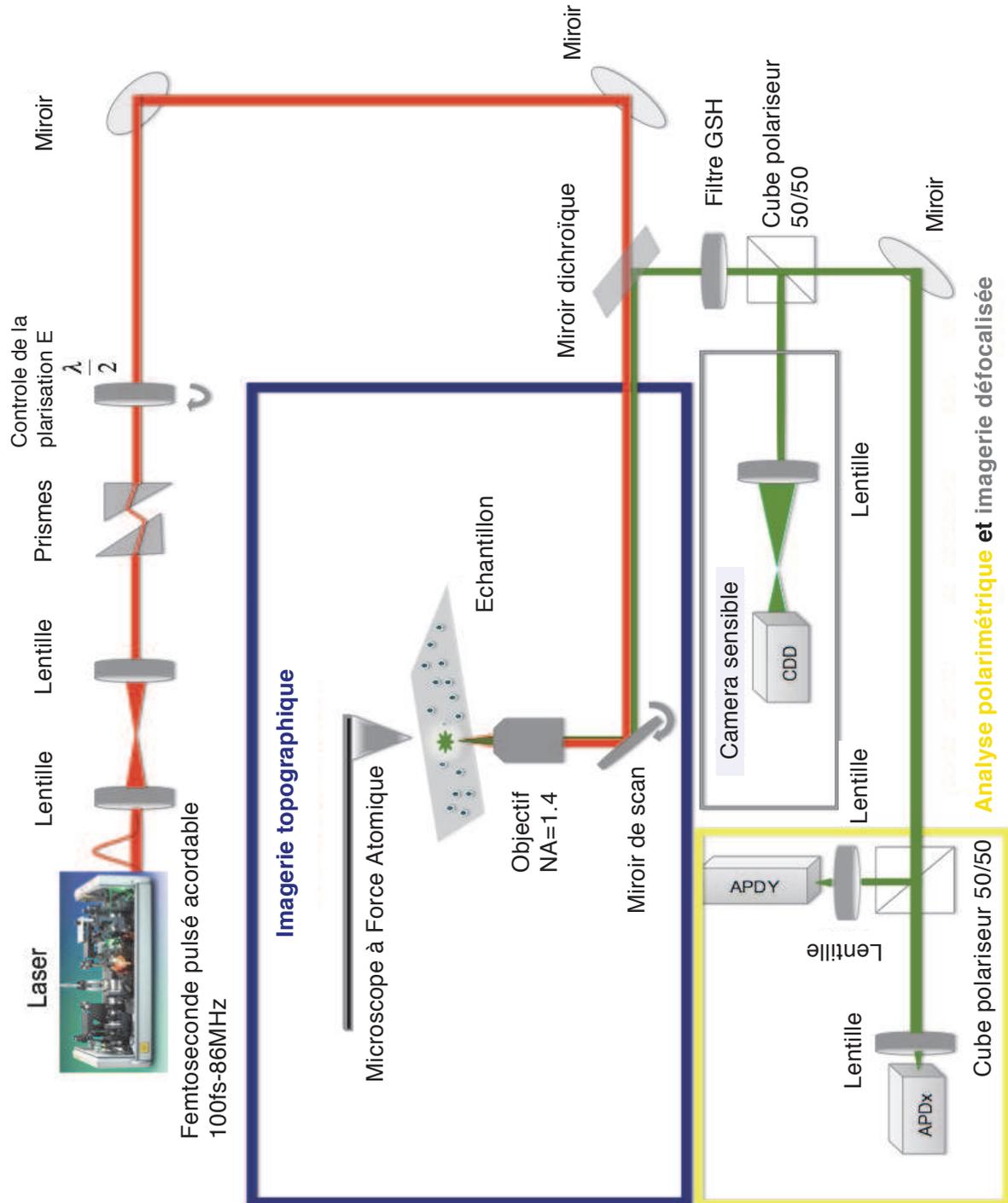


FIGURE 2.11 – Montage expérimental

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

des nanoparticules bien isolées, puis le faisceau laser est positionné et focalisé sur le plan de l'échantillon où se trouvent les nanoparticules. La deuxième étape consiste à positionner la pointe de l'AFM au centre du spot laser. Nous rappelons que l'AFM, l'objectif du microscope et l'échantillon sont séparés mécaniquement, ce qui signifie que nous pouvons ajuster chaque partie indépendamment. Le positionnement de la pointe sur le spot du faisceau laser est réalisé grâce à la monture qui porte l'ensemble AFM plus l'échantillon, ajustable à l'aide de deux vis micrométriques (voir figure 2.12).

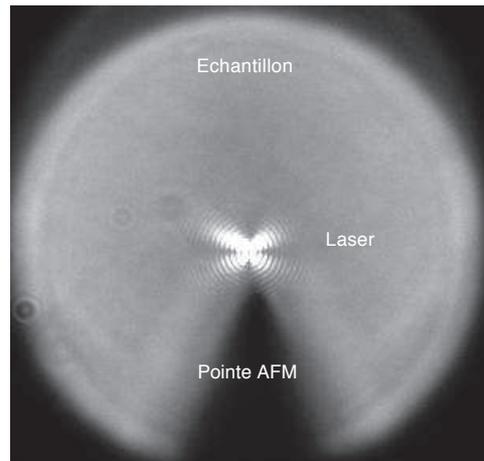


FIGURE 2.12 – Image prise avec la camera uEye montrant l'alignement de la pointe AFM avec le faisceau laser

Cependant jusqu'ici, l'alignement entre le faisceau laser et la pointe AFM reste grossière de l'ordre de $0,4 \mu\text{m}$ (la résolution optique du microscope). Nous avons besoin d'un alignement avec une précision inférieure à celle de la taille des particules. Pour cela, on effectue un balayage d'une zone sur l'échantillon, le faisceau laser et la pointe restant fixes, sur lesquelles est monté l'échantillon à l'aide des cales piézo-électriques. On obtient ainsi une image topographique et une image optique de la même zone mais avec un léger décalage l'une par rapport à l'autre, de l'ordre de quelques micromètres suivant les deux axes. Afin de compenser ce décalage, nous approchons la pointe à la surface de l'échantillon puis nous effectuons un balayage de la zone non pas en déplaçant l'échantillon, mais avec les cales piezo-électriques "angulaires" du miroir réfléchissant le faisceau laser. Cette procédure nous permet d'obtenir une image optique de l'échantillon et de la pointe et nous donne la position exacte de la pointe. Sur l'image optique ainsi obtenue, nous aurons une tache correspondante à la réflexion du faisceau par la pointe AFM. On place le faisceau laser sur le pixel le plus lumineux de la tâche ainsi obtenue, ce qui correspond au bout de la pointe de l'AFM. La position du laser est alors, fixée dans cette position et nous effectuons un nouveau balayage de la zone ; les deux images optique et topographique obtenues sont parfaitement superposées. Sachant que la dimension d'un balayage avec le faisceau laser est de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ et un pixel sur l'image de scan correspond à 80 nm, connaissant le déplacement angulaire du faisceau laser, après un simple calcul on obtient une incertitude sur l'alignement pointe-faisceau de l'ordre de 30 nm. Cette

incertitude sur l'alignement est plus que suffisante pour l'étude des dimères d'or. Par ailleurs, comme les deux images sont superposées, on est dorénavant capable de scanner n'importe quelle zone de l'échantillon en étant sûr d'avoir les images topographique et optique simultanément. L'acquisition du signal optique collecté par les deux photodiodes est envoyé directement à la même carte d'acquisition piloté par le logiciel de l'AFM, ainsi l'image optique est visualisée au même temps que l'image topographique donnée par la pointe. La figure 2.13 illustre la superposition des images optique et topographique avant et après le réglage fin.

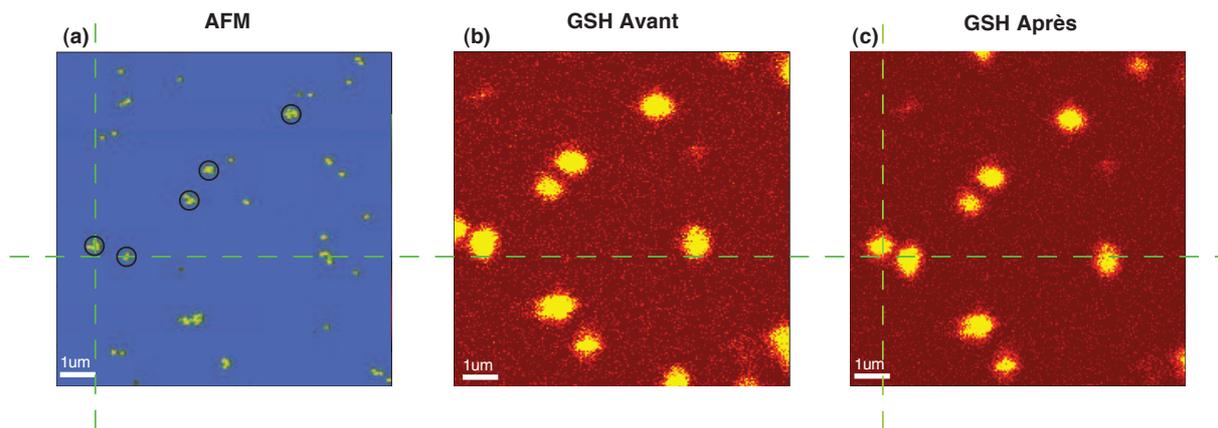


FIGURE 2.13 – Images d'une zone de l'échantillon de surface $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. (a) Image topographique. (b) Image optique avant le réglage fin. (c) Image optique après le réglage fin. Les lignes pointillées vertes aident à guider l'oeil montrant une nette amélioration de réglage entre les deux balayages.

Finalement, ce montage nous permet d'étudier des échantillons de nanoparticules d'or, et de connaître pour chaque nanoparticule l'intensité de sa GSH, ainsi que sa taille. Il est maintenant nécessaire de savoir si les dimères d'or émettent efficacement de la GSH sous l'excitation d'un laser infrarouge, afin de pouvoir mettre en évidence de nouvelles sources de lumière à l'échelle nanométrique.

Pour cela nous allons passer à l'étude des dimères d'or formés en positionnant deux nanoparticules d'or isolées côte à côte.

Formation des dimères d'or

Comme nous l'avons signalé plus haut, les nanoparticules d'or de 100 nm, après un dépôt à l'aide de la tournette, sont en générale bien isolées sur une lame de verre structurée, ceci étant dû en premier lieu à la bonne dispersion des nanoparticules dans la solution de départ, ainsi qu'à la fonctionnalisation de la surface de verre (silane). La figure 2.14(a) illustre par une mesure topographique de la surface par microscopie à force atomique cette bonne dispersion des nanoparticules d'or.

Lorsqu'on enregistre le signal optique correspondant à cette même zone, on n'observe pas de signal GSH émis par les nanoparticules d'or sphériques isolées, ce qui est tout fait normal puisque, comme nous l'avons expliqué précédemment, une nanoparticule d'or isolée de taille de 100 nm n'émet pas efficacement de GSH à de faibles

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

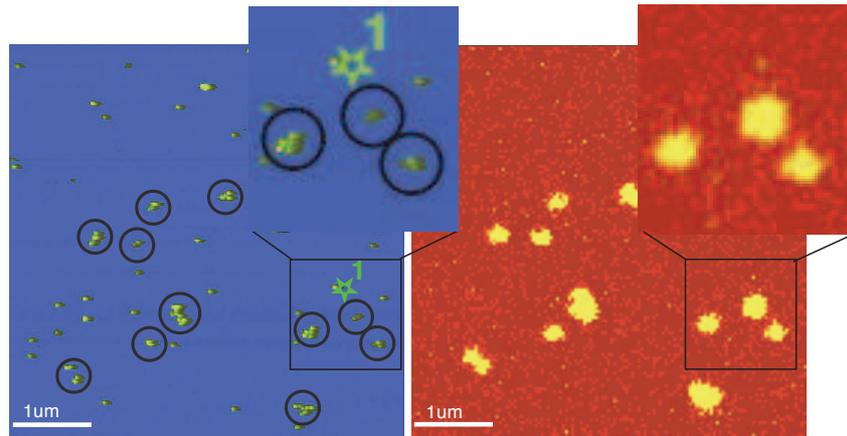


FIGURE 2.14 – Images topographique et optique d'une zone de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de l'échantillon : (a) Image AFM illustrant la bonne dispersion des nanoparticules d'or sur une lamelle de verre. Les nanoparticules d'or sont de diamètre 100 nm. (b) Image GSH de la même zone, les signaux sur l'image optique correspondent aux agrégats entourés sur l'image topographique. * correspond à un dimère d'or.

puissances excitatrices. Cependant, un agrégat de deux particules ou plus peut s'être formé spontanément au cours du dépôt, et lorsqu'on excite ces agrégats, on observe de signaux de GSH (voir la figure 2.14 (b)). Les signaux sur cette image optique correspondent aux agrégats entourés sur l'image topographique (cf figure 2.14 (b)).

Dans la suite, nous nous intéressons seulement aux dimères. Afin d'étudier plus en détail l'émission de GSH générée par les nanobilles d'or, nous avons décidé d'en faire la caractérisation plus complète possible de cette émission : c'est un système simple formé de deux billes d'or de 100 nm chacune dont les propriétés optiques prédites sont assez remarquables [98]. Une première étape consiste bien sûr à obtenir un dimère d'or. Pour cela deux approches existent :

- Lorsque l'on effectue un dépôt de nanoparticules d'or sur une lame de verre, deux nanoparticules d'or peuvent spontanément se mettre cote à cote et ainsi former un dimère d'or. Donc il suffit de balayer l'échantillon à l'aide de l'AFM jusqu'à trouver un dimère. Le (*) de la figure 2.14(a) correspond à un dimère d'or formé naturellement. Cependant, les paramètres géométriques du dimère sont fixés au hasard et non-modifiable, ce qui ne permet pas de réaliser une étude expérimentale approfondie.

- La deuxième approche consiste à former un dimère d'or à partir de deux nanoparticules d'or isolées à l'aide de la pointe AFM.

C'est cette méthode que l'on utilise dans la suite, car elle nous permet de faire une étude plus approfondie de la GSH générée par une paire de nanoparticules d'or, par exemple l'étude de GSH en fonction du gap entre les deux nanoparticules, ou encore la GSH en fonction de la différence de taille entre les nanoparticules d'or. A travers ces études, nous pourrons affiner notre compréhension de l'origine de la GSH dans un dimère d'or.

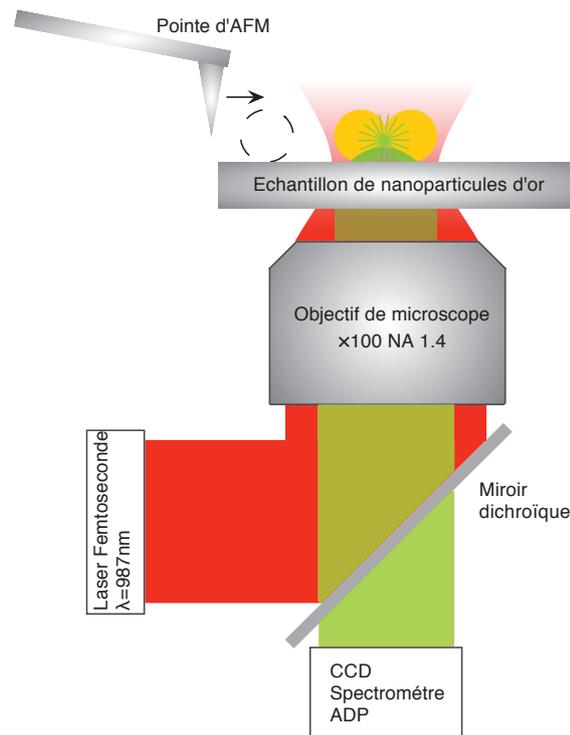


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de la formation d'un dimère d'or à partir de deux nanoparticules isolées.

Pour parvenir à la formation de ce système de dimère d'or, l'AFM est utilisé comme nano-manipulateur. Il sert à la fois à réaliser des images topographiques et à approcher les nanoparticules d'or. En effet, une fois que deux nanoparticules sont repérées, on se sert de la pointe de l'AFM pour les pousser nanomètre par nanomètre jusqu'au contact. L'image topographique nous permet d'avoir une image in-situ des nanoparticules et la distance qui les sépare (voir Figure 2.15).

La procédure pour former les dimères d'or est la suivante : Tout d'abord, nous effectuons une image AFM d'une zone de l'échantillon. Cette première étape permet d'avoir une idée de la dispersion des nanoparticules d'or, et de repérer les nanosphères uniques qui serviront à former les dimères. On sélectionne ensuite deux nanoparticules séparées de quelques centaines de nanomètres et on effectue une large image dessus. Toutes les mesures topographiques sur l'échantillon sont réalisées dans le mode *Tapping* de l'AFM, où la pointe est déplacée au dessus de la surface à étudier à une altitude moyenne constante, alors qu'une céramique piézo-électrique lui impose un mouvement vibrationnel à sa fréquence de résonance. Les interactions avec la surface modifient la fréquence de vibration de la pointe, laquelle est mesurée grâce à la déflexion du laser, et permet de remonter à la distance entre la pointe et la surface.

La seconde étape consiste à rapprocher les nanoparticules. Pour cela, une fois les deux nanoparticules choisies, on change le mode de l'AFM, pour celui appelé : *Litho mode*, qui permet de bouger une particule à l'aide de la pointe de l'AFM. En effet, la pointe se met au contact de la surface de l'échantillon et on peut paramétrer complè-

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

tement les variables concernant son déplacement (distance de rapprochement, vitesse de rapprochement, angle de déplacement, hauteur, ...). On effectue un balayage topographique rapide de deux particules d'or séparées afin d'avoir une mesure précise de la distance qui les sépare et obtenir une coupe transverse de la nanostructure. Ensuite grâce au logiciel qui pilote l'AFM, on place la pointe au niveau de la surface de la lame de verre, ainsi la pointe qui est au contact de la surface effectue un déplacement qui permet de pousser la particule à la distance souhaitée, avec une précision nanométrique et de manière contrôlés.

On note que des manipulations à cette échelle nécessitent une très bonne stabilité mécanique du système. C'est pourquoi tout le montage expérimental est monté sur une table à coussin d'air, l'expérience étant ainsi en suspension permanente pour éviter toutes vibrations du sol pouvant perturber la nano-manipulation.

La figure 2.16 illustre la formation d'un dimère d'or : deux nanoparticules initialement séparées et isolées de 100nm (a), puis la formation du dimère (c). On observe aussi l'absence GSH pour les particules isolées (b) puis l'apparition de signal GSH une fois que le dimère est formé (d).

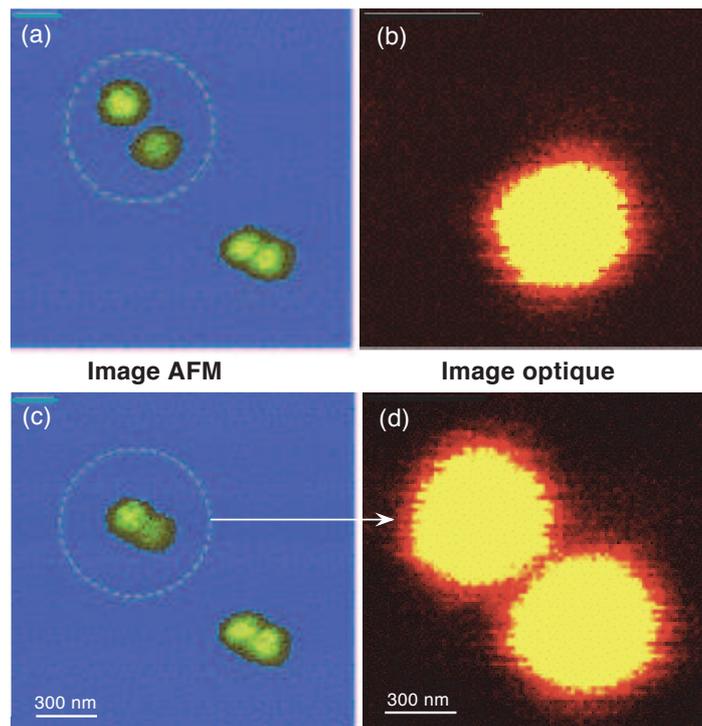


FIGURE 2.16 – Mise en évidence de la GSH pour un dimère d'or : (a) Image AFM d'une zone de l'échantillon montrant un dimère et deux nanoparticules d'or isolées. (b) Image optique de la même zone : le signal optique est celui du dimère. (c) Image AFM de la même zone après formation du dimère. (d) Image optique montrant l'apparition d'une seconde source de GSH correspondante au nouveau dimère formé. Le signal de GSH est de l'ordre de 100 kcoups/s et il est parfaitement photo-stable sous une puissance d'excitation moyenne de 100 μ W.

2.3.3 Caractérisation du signal émis par un dimère d'or

Nous effectuons maintenant l'analyse de l'émission de seconde harmonique d'un dimère d'or. Nous commençons par démontrer que la nature du signal est bien la GSH, en enregistrant son spectre d'émission. Ensuite, nous présentons les résultats théoriques (calculs FDTD) de la réponse linéaire d'un dimère d'or qui mettent en évidence la relation entre la GSH et le couplage plasmon d'un dimère. Puis nous réalisons l'analyse polarimétrique de ce signal et enfin nous étudions le diagramme de rayonnement.

Analyse spectrale

L'émission non-linéaire d'un dimère est analysé à l'aide du spectromètre *Andor* utilisé précédemment pour les nanocristaux de KTP. Le signal collecté est dirigé vers le spectromètre par un miroir basculant placé juste devant les photodiodes. Les mesures d'acquisition du spectre se font par une double acquisition du signal, pendant 2 minutes pour chaque longueur d'onde d'excitation. Le spectre d'émission d'un dimère d'or est enregistré en faisant varier la longueur d'onde d'excitation du laser entre 850 nm et 1000 nm par pas de 10 nm. A chaque pas, l'analyse spectrale montre un pic de signal avec une longueur d'onde à la moitié de la longueur d'onde d'excitation comme on s'y attend pour la GSH. La figure 2.17 résume l'ensemble des spectres d'émission d'un dimère d'or formé par la technique de nanopositionnement. On voit clairement apparaître un maximum de l'efficacité de GSH à un pic plus intense à 493 nm, ce qui correspond à une excitation de 986 nm : Notons qu'il apparaît aussi autour de 500 nm, une émission à large spectre correspondant à la luminescence à deux photons aussi attendue pour l'émission non-linéaire de l'or [54]. Cette émission est ici quasi-négligeable par rapport à la GSH. Ce processus cohérent d'émission à deux photons est plus marqué aux grandes longueurs d'onde d'excitation. Ce spectre confirme qu'il s'agit bien d'un spectre de la génération de seconde harmonique. Pour en être sûr, nous effectuons une étude qui consiste à vérifier le critère quadratique de l'émission GSH du dimère.

Emission vs puissance d'excitation et stabilité

Nous avons testé dans cette expérience le caractère non-linéaire d'ordre deux de l'émission d'un dimère d'or, ainsi que sa photostabilité, pour différentes puissances moyennes d'excitation. Le principe consiste à mesurer le taux de comptage (le nombre de photons détectés par unité de temps) en fonction de la puissance d'excitation, mesuré à l'entrée de l'objectif de microscope. Pour un dimère d'or, nous avons effectué la mesure, et nous obtenons une dépendance quadratique de l'émission en fonction de la puissance d'excitation (voir la figure 2.18 (a)). En effet, pour un processus induit à deux photons, le taux de comptage est proportionnel au carré de la puissance moyenne d'excitation. Cela confirme qu'il s'agit d'un processus à deux photons. Comparé au signal de sonde harmonique obtenu pour un nanocristal de KTP de 100 nm (cf Chapitre 1), on obtient deux fois plus de signal de GSH avec le dimère d'or sous une excitation dix fois moins intense.

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

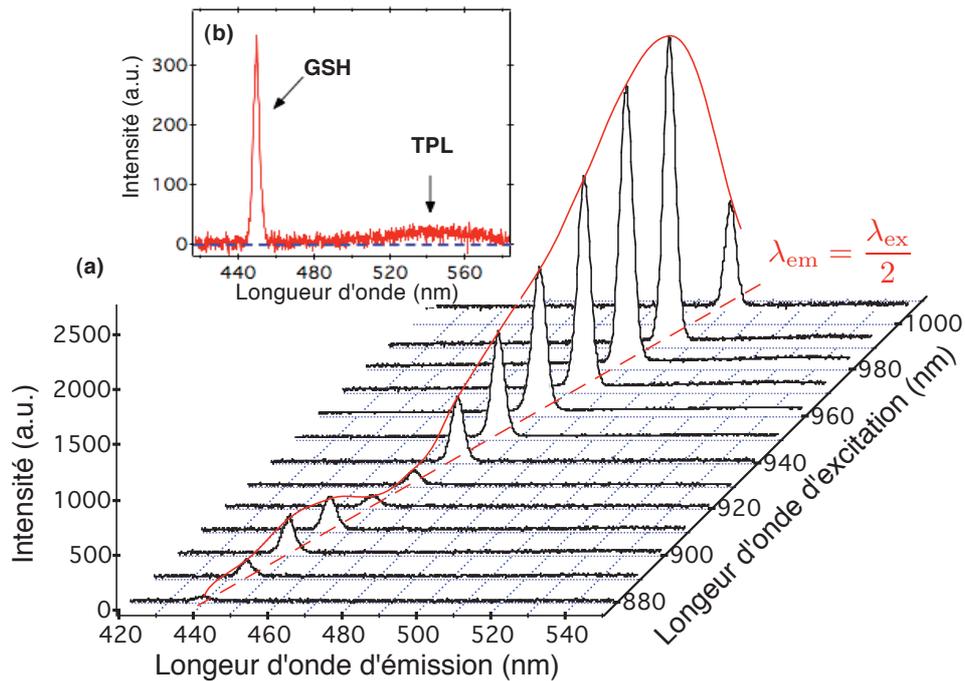


FIGURE 2.17 – (a) Spectre d'émission d'un dimère d'or enregistré lorsque l'on fait varier la longueur d'onde d'excitation entre 800 nm à 1000 nm. On observe un maximum du signal de GSH lorsque le dimère est excité à longueur d'onde de 986 nm. (b) Spectre de dimère d'or à $\lambda = 986$ nm, le signal de la fluorescence à deux photons est négligeable devant le signal GSH collecté.

Concernant la photostabilité de signal GSH émis par le dimère d'or, ce dernier reste parfaitement stable à des puissances moyennes d'excitation de l'ordre de 5mW. Au-delà de cette valeur, le signal d'émission commence à fluctuer. Nous supposons que ce comportement est dû à l'or qui commence à chauffer puis dans certains cas à fondre. Cet effet a été observé pour des nanobilles d'or [84], [15], [73]. La figure 2.18 (b) illustre la photostabilité de l'émission GSH par un dimère d'or sous une excitation femtosecondes durant 4 minutes, une stabilité parfaite de l'émission pour une puissance moyenne d'excitation de 100 μ W. En mettant à profit la structuration de l'échantillon pour repérer une position donnée à sa surface, la photostabilité de ce dimère reste inchangée à des intervalles de mesures de plusieurs semaine.

Approche numérique : calcul FDTD de la réponse optique d'un dimère d'or

Le travail théorique sur la simulation de la réponse optique d'un dimère d'or à été réalisé en collaboration avec Loc Xuan Le à ICFO (Institut de Ciències Fotòniques) à Barcelone. Différentes approches théoriques et numériques peuvent être adoptées afin de modéliser la réponse optique d'un dimère d'or. Ici nous allons présenter des résultats préliminaires utilisant une méthode numérique appelée FDTD (Finite Difference Time Domain). La FDTD est une méthode numérique temporelle itérative qui

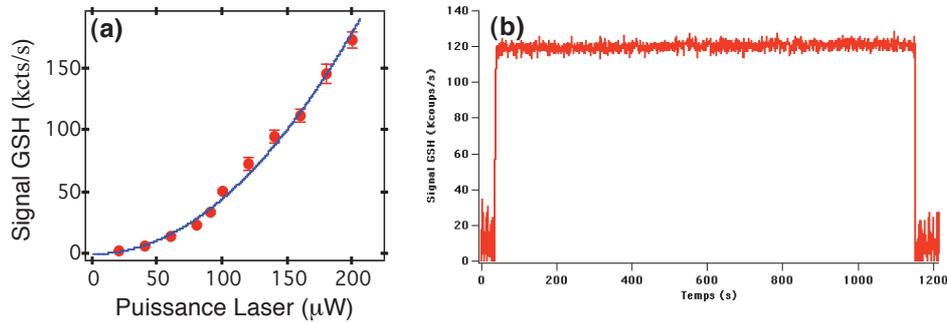


FIGURE 2.18 – (a) Le graphe illustre la dépendance quadratique du signal émis en fonction de la puissance moyenne d'excitation du laser. (b) Evolution temporelle du signal de seconde harmonique pour un dimère d'or sous une puissance d'excitation moyenne de $40 \mu\text{W}$. Le signal est parfaitement stable pendant une longue durée de 4 minutes

permet de résoudre les équations de Maxwell discrétisées. Elle présente l'avantage de permettre une simulation large bande et de s'adapter facilement à la description de structures 3D complexes. Lors d'un calcul FDTD, le volume de calcul est généralement borné par des parois absorbantes pour simuler l'espace infini. Nous exposons ici les résultats des simulations lorsque l'on fait varier par exemple la distance inter-particule ou encore en faisant varier la taille d'une des deux particules qui forment le dimère.

Nous considérons tout d'abord deux nanoparticules d'or sphériques de taille 100 nm séparées de 0.08 nm (quasi-contact). Notons que cette simulation reproduit parfaitement les résultats obtenus dans la référence [Romero] [98]. La figure 2.19 montre le résultat numérique pour les spectres de diffusion d'un dimère d'or.

Le calcul numérique de la réponse du couplage plasmon pour un dimère d'or montre un décalage de la raie de résonance passante de 530 nm pour un particule d'or sphérique de 100 nm de taille à 995 nm pour un dimère d'or. De plus, cette résonance correspond au maximum de signal de GSH obtenu à la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 990 \text{ nm}$. On peut affirmer que la GSH du dimère et le couplage plasmon sont dépendant l'un de l'autre. Pour confirmer cette relation, il est nécessaire de compléter ce résultat par une autre mesure qui consiste à mesurer la diagramme dipolaire de l'excitation du dimère.

Analyse en polarisation

Le principe de l'analyse polarimétrique est le même que celui utilisé pour les nancristaux de KTP. En contrôlant la rotation de la lame demi-onde avant le miroir dichroïque et en enregistrant les signaux GSH correspondants sur chacune de deux photodiodes, nous pouvons tracer un diagramme polaire qui représente la réponse non-linéaire du dimère d'or à différentes polarisations linéaires d'excitation du laser. Dans le cas d'un dimère d'or, la mesure expérimentale montre deux lobes intenses

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

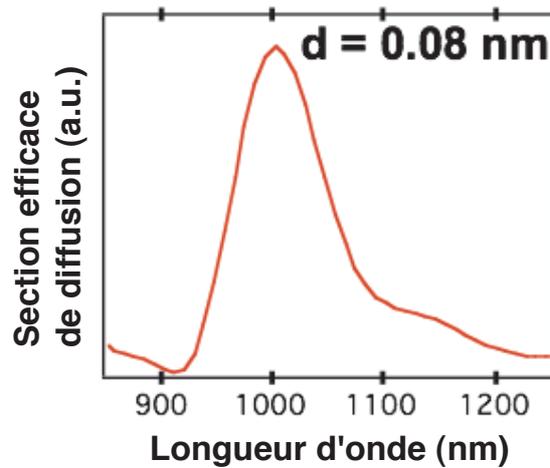


FIGURE 2.19 – Spectre numérique de diffusion d'un dimère d'or formé à partir des nanoparticules d'or de 100 nm au contact.

et symétriques. Nous remarquons qu'on peut trouver plusieurs orientations possibles pour différents dimères. Si l'on effectue une image topographique d'une zone de l'échantillon, puis que l'on enregistre le diagramme polaire des dimères d'or, on remarque que les deux lobes possèdent la même orientation que l'axe du dimère d'or. En d'autres termes, l'intensité de la GSH est nulle lorsque la polarisation d'excitation est perpendiculaire à l'axe du dimère d'or, et elle arrive à son maximum lorsque la polarisation se fait le long de l'axe de dimère. Cette réponse est caractéristique d'une excitation globalement dipolaire le long de l'axe de dimère.

Sachant que le couplage plasmonique est plus efficace lorsque la polarisation d'excitation est le long de l'axe de dimère car c'est là où l'application du champ va permettre au dipôles électrique d'être en phase et la distribution de charge de surface d'une particule est susceptible d'interagir avec celle de l'autre particule conduisant à une interaction électrostatique de type dipôle-dipôle qui est d'autant plus intense que les particules sont proches. Nous pouvons alors conclure que la GSH de dimère est en relation avec le couplage plasmon. La figure 2.20 montre un exemple d'image topographique de deux dimères d'or d'orientations différentes ainsi que leur diagramme polaire expérimental respectif. La GSH est plus efficace et maximale lorsque la polarisation d'excitation est suivant l'axe du dimère.

Imagerie défocalisée

Pour tenter de comprendre plus l'origine d'émission, nous allons étudier le diagramme de rayonnement de GSH. Comme dans le cas des nanocristaux de KTP au chapitre.1, ce rayonnement est imagé grâce à une caméra hautement sensible placée en dehors du plan focal de la lentille qui sert à imager ce rayonnement. En particulier, cette méthode devrait être sensible à la nature multipolaires (dipôle, quadripôle,...) éventuelle de l'émission d'un dimère.

Des mesures ont été réalisées sur plusieurs dimères d'or : la figure 2.21 illustre l'émis-

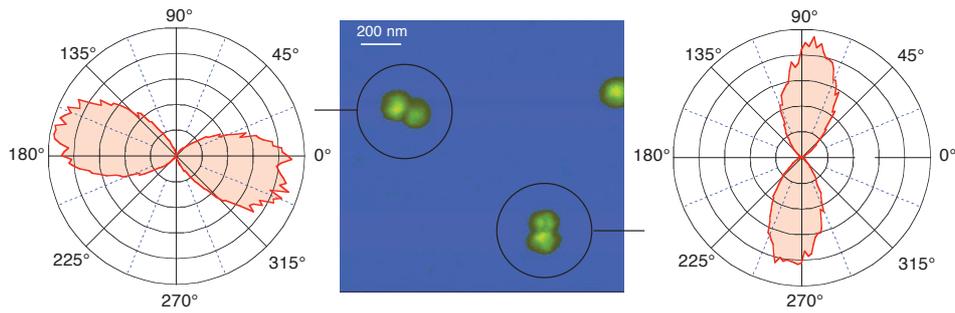


FIGURE 2.20 – Diagrammes dipolaires montrant l'efficacité de la GSH en fonction de l'orientation de la polarisation linéaire du laser d'excitation correspondant aux dimères d'or indiqués sur l'image topographique. On observe deux lobes intenses suivant l'axe des dimères, qui est la signature d'un dipôle d'excitation.

sion d'un dimère pour une puissance moyenne d'excitation de $100 \mu\text{W}$. En première approximation, l'observation d'un diagramme de rayonnement à symétrie circulaire, (voir figure 2.21 (d)) est caractéristique d'un dipôle non-linéaire d'émission orienté perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire selon l'axe Z du laboratoire.

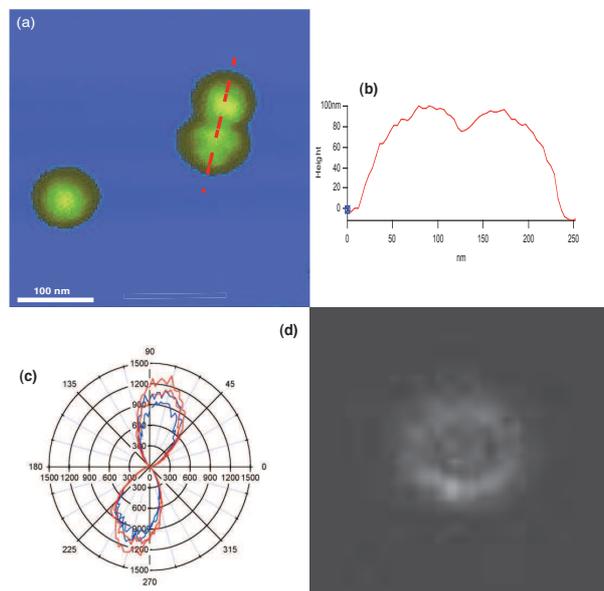


FIGURE 2.21 – (a) Image topographique d'un dimère d'or formé par la méthode de nano-positionnement. (b) Coupe transverse du dimère d'or. (c) Diagramme dipolaire montrant le dipôle d'excitation selon l'axe du dimère. (d) Imagerie défocalisée du rayonnement d'un dimère d'or

On remarque que la plupart des diagrammes de rayonnement des dimères présentent presque la même forme. Ils sont circulaires pour la majorité, formés par des

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

cercles concentriques dont l'intensité est modulée (voir la figure 2.23). Pour vérifier que le dipôle d'émission est bien suivant l'axe Z, nous avons réalisé une expérience consistant à analyser la polarisation de l'émission pour différents angles. En effet, dans le cas d'une émission dipolaire et suivant l'axe Z, si on décompose la polarisation d'émission en une polarisation circulaire droite et une polarisation circulaire gauche, alors on devrait voir deux cercles concentriques. De même, si on analyse ces polarisations plus en détail en les décomposant en polarisations linéaires alors on obtient des lobes. Maintenant, si on fait tourner suivant l'axe Z ces polarisations, alors les lobes tourneront et resteront inchangés. Au final si on enregistre la décomposition de la polarisation pour chaque angle, la somme de toutes les polarisations pour tous les angles devrait donner un cercle concentrique, tel celui obtenu sur la figure 2.21(d). Ainsi on est sûr que le rayonnement est dipolaire et que la polarisation est suivant l'axe Z.

Expérimentalement, on fixe une lame quart d'onde juste avant la caméra défocalisée afin d'avoir une polarisation circulaire en sortie. Ensuite on place un prisme de Wollaston (un composant optique qui permet de séparer la polarisation d'une lumière émise en deux polarisations : une polarisation horizontale et une autre verticale séparée spatialement d'un angle de 8°) juste derrière la lame $\lambda/4$. Après un tel dispositif, la polarisation en sortie est donc séparée en deux polarisations circulaires : pour une orientation θ donnée voir la figure 2.22 qui illustre le montage expérimental. Cependant, si on effectue une rotation du dispositif (cube/lame quart d'onde) alors les polarisations vont se transformer en polarisations linéaires et vont tourner aussi (deux lobes symétriques pour chaque polarisation) sans que ces lobes se déforment. Au final on pourra conclure que la polarisation est orientée suivant Z et que le rayonnement est dipolaire. En pratique nous effectuerons des mesures seulement pour les angles 0° , 45° et 90° . L'acquisition du signal par la caméra est réalisée par deux double acquisitions durant 2 minutes.

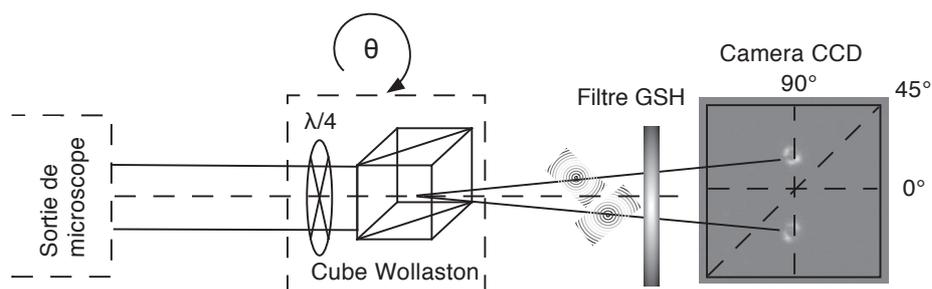


FIGURE 2.22 – Le schéma explique le principe du montage de l'imagerie défocalisée. Pour une orientation précise de la lame quart d'onde par rapport au cube Wollaston, la polarisation du rayonnement devient circulaire après $\lambda/4$, et décomposée en polarisation circulaire droite et circulaire gauche. Ensuite le rayonnement de GSH est extrait grâce à un filtre passe-bande centré sur 500 nm, puis envoyé vers la camera CCD.

Nous avons réalisé des mesures sur différents dimères d'or. En particulier ces images ne correspondent pas bien à celles attendues pour un dipôle rayonnant selon

l'axe Z. Suivant d'un dimère à un autre, on n'observe pas les mêmes images de rayonnement une fois l'analyse en polarisation réalisée. Ainsi, au lieu d'observer des lobes complémentaires suivant les deux états orthogonaux des polarisations d'analyse, on obtient des structures complètement différentes (demi-lobe, quatre lobes, ...). On rappelle que pour un rayonnement dipolaire suivant l'axe Z, on obtient une tache ronde. La figure 2.23 illustre des images de diagrammes de rayonnement de quelques dimères sans le dispositif d'analyse (cube+lame quart d'onde) et avec le dispositif pour différents orientations de ce dernier (0° , 45° , 90°). Les images sans le dispositif sont certes arrondies mais pas vraiment circulaires, et pour certains dimères elles sont même assez proches d'une structure à quatre lobes. Si l'on insère le dispositif et pour différents angles (0° , 45° et 90°), on observe que le diagramme de rayonnement diffère aussi d'un dimère à un autre comme le montre la figure 2.23 (pour différents θ). Pour le dimère 2 par exemple, le diagramme de rayonnement ne présente pas la même structure pour différents angles.

Compte tenu de ces résultats, on peut tout d'abord conclure que l'émission n'est pas purement dipolaire, mais qu'il s'agit d'un mélange de dipôle et de quadripôle. Ceci est forcément dû à la taille des nanoparticules d'or, car théoriquement, l'émission quadripolaire commence à apparaître clairement à partir d'une taille de l'ordre 100 nm (le dimère ayant 200 nm). De plus, un autre paramètre peut intervenir, celui de la différence de taille entre les deux particules d'or qui forme le dimère. En effet, à l'échelle sub-micrométrique la moindre dissymétrie dans le système peut engendrer des réponses très complexes. Dans ce contexte, il serait intéressant de faire des calculs de diagramme de rayonnement pour estimer la contribution de l'émission quadripolaire par rapport à celle de l'émission dipolaire pour ce système.

L'étude que nous avons réalisé sur les dimères d'or et que nous avons montrée dans ce paragraphe concernant l'analyse spectrale, en polarisation et de la puissance, permet de confirmer que le signal optique émis par un dimère d'or, excité par un laser infrarouge femtoseconde pulsé, est bien un signal GSH. Cependant, l'analyse du rayonnement montre une réponse non triviale. Nous pouvons cependant affirmer que le rayonnement n'est pas purement dipolaire, comme c'était le cas pour l'émission de GSH des nanocristaux de KTP. Il dépend notamment de paramètres comme la taille des nanoparticules d'or qui forment le dimère, ou encore vraisemblablement leur forme exacte (facette) dans la région inter-bille. Grâce à l'analyse en polarisation du diagramme de rayonnement d'un dimère d'or, on peut avancer l'hypothèse que : le rayonnement est la combinaison de rayonnements dipolaire et quadripolaire sans doute liés à des effets retard que nous avons discutés plus haut.

Nous étudions maintenant, comment la GSH varie en fonction de la distance entre les deux particules qui forment le dimère d'or, puis en fonction de la différence de taille des particules du dimère d'or.

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

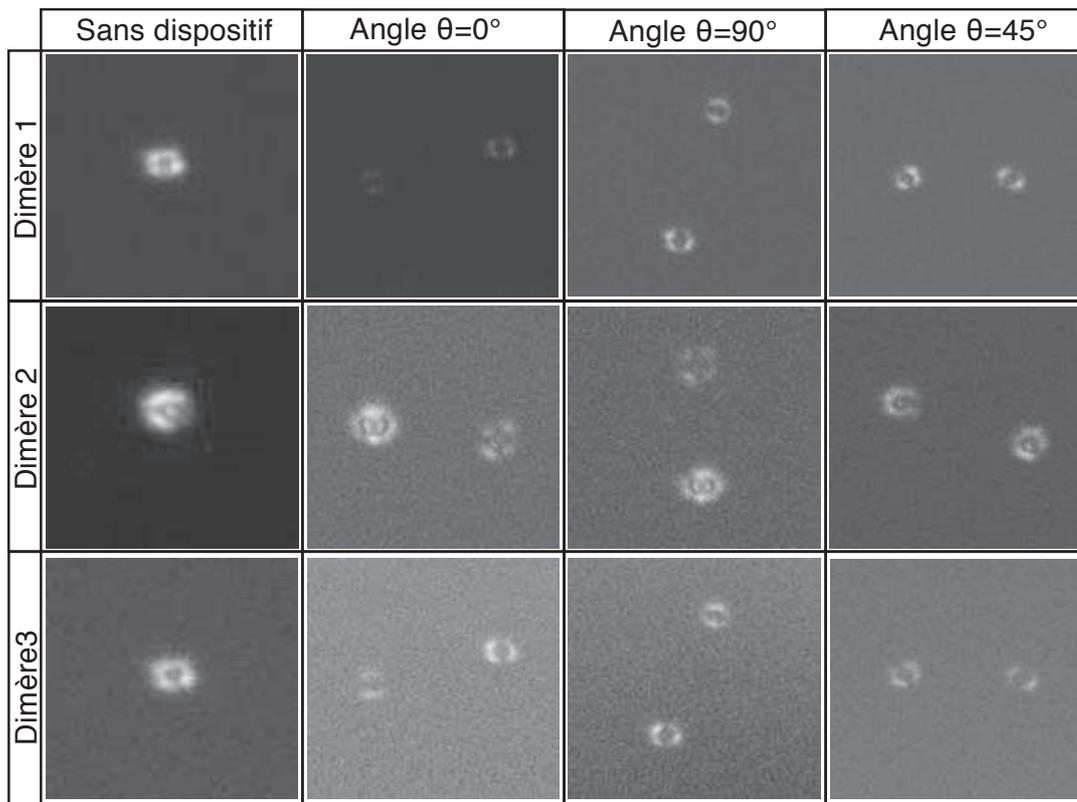


FIGURE 2.23 – La figure montre le diagramme de rayonnement enregistré pour différents dimères d'or. La première colonne révèle les images de rayonnement pour les dimères sans le dispositif. Dans la deuxième colonne, on trouve les images de rayonnement pour des polarisations rectilignes à 0° et 90° par rapport à l'axe du dimère. Les images de la troisième colonne illustrent le rayonnement pour des polarisations rectilignes à 90° par rapport à l'axe de dimère ceci pour vérifier que l'analyse n'est pas entachée d'effets parasites. Enfin les images de la dernière colonne sont à $+45^\circ$ et -45° .

2.3.4 Signal GSH en fonction de la distance entre les nanoparticules d'or

Comme nous l'avons mentionné un peu plus en haut dans ce chapitre, la méthode de formation d'un dimère d'or en utilisant la pointe AFM est une technique contrôlée. Cela signifie qu'on peut réaliser un nano-positionnement des nanoparticules d'or. Dans cette partie de chapitre nous allons présenter les mesures GSH qui ont été effectuées lorsque l'on rapproche les nanoparticules pour former le dimère.

Dans le cas où l'on réalise des images simultanées topographique et optique avec une puissance incidente de $100 \mu\text{W}$ d'une zone de l'échantillon ne contenant que des nano-sphères d'or isolées, comme attendu on n'observe pas de signal GSH. Néanmoins, si on excite une nanoparticule de 100 nm à une puissance moyenne beaucoup plus élevée de l'ordre de 20 mW ou plus, on peut mesurer un faible signal de GSH [32].

Si la GSH est liée à l'interaction entre les plasmons de surface dans les deux billes,

on peut s'attendre à ce que l'apparition de la GSH soit graduelle lorsque l'on diminue la distance entre les deux nanobilles. Nous allons donc enregistrer le signal GSH en fonction du gap entre les nanoparticules. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires : La première étape consiste à approcher la particule 1 de la particule 2 (sur la figure 2.24 (a)). Pour cela, on paramètre toutes les données nécessaires dans le pilote qui contrôle l'AFM tel : le positionnement de la pointe, la distance de rapprochement, le mode d'utilisation,... etc. comme nous l'avons expliqué plus haut dans la partie (cf partie). D'une manière globale, on effectue le nanositionnement de la particule avec la pointe AFM et in-situ à l'aide de la même pointe on enregistre l'image topographique qui apporte une information sur la distance interparticule.

La deuxième étape consiste à mesurer la distance entre les particules et ensuite collecter le signal optique. et ce après chaque déplacement de la particule 1. Cependant, lorsque l'on approche la nanoparticule 1 jusqu'à des distance très petites de l'ordre de 4-5 nm de la particule 2, le signal de GSH n'apparaît toujours pas. On continue alors d'approcher la nanoparticule graduellement jusqu'au contact de l'autre particule. A ce moment le signal GSH apparaît avec un taux de comptage sur les photodiodes très important de l'ordre de 1500 *kcoups/s* sous une puissance d'excitation moyenne de 200 μW . Le signal issu de dimère d'or est observé pour tous les dimères fabriqués avec cette méthode de rapprochement. On refait l'expérience une vingtaine de fois et on obtient toujours le même phénomène c'est à dire la GSH apparaît seulement si les particules d'or sont au contact. Il peut cependant rester une distance non-nulle liée à des géométries des billes imparfaites (facettes, point de contact, couches de molécules). Nous avons alors essayé de pousser encore plus la particule après le contact, en augmentant la force avec laquelle la pointe AFM appuie sur les nanoparticules mais nous n'avons pas constaté un net changement au niveau du signal GSH émis par le dimère. Si l'on compare l'émission de GSH d'un dimère à celle d'un nanocristal de KTP d'une taille de l'ordre de 100 nm étudié dans le chapitre précédent, sous les mêmes conditions d'excitation, un dimère d'or génère dix fois plus de signal GSH.

On rappelle que cette génération soudaine de GSH est associée à de plusieurs phénomènes que nous avons tenté d'expliquer qualitativement plus haut dans ce chapitre. L'apparition de la GSH est dû sûrement au confinement intense du champ électromagnétique lié au couplage entre les modes plasmon des deux billes. Dans le but de comprendre la réponse non-linéaire, nous tentons de simuler la réponse linéaire d'un dimère d'or à différentes distances de gap.

En effet, des calculs numériques (FDTD) du profil de la distribution de champ pour un système formé par deux particules d'or sphériques ont été effectués, et il apparaît un confinement du champ entre les deux particules d'or de tailles différentes et à différentes distances de gap. Ici nous reproduisons des simulations pour des distances de gap dans les conditions de la figure 2.24 : les deux sphères sont de tailles respectives 120 nm et 100 nm exactement la taille du dimère formé expérimentalement et à des distances interparticules de 38 nm, 20 nm, 4 nm et 0,09 nm, les même valeurs de l'expérience. La figure 2.25 représente la distribution du champ confiné $|E|^2$ sur une échelle logarithmique pour différentes valeurs de gap à $\lambda = 987\text{nm}$. A grande distance interparticule, le couplage plasmonique est faible et au fur à mesure que la

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

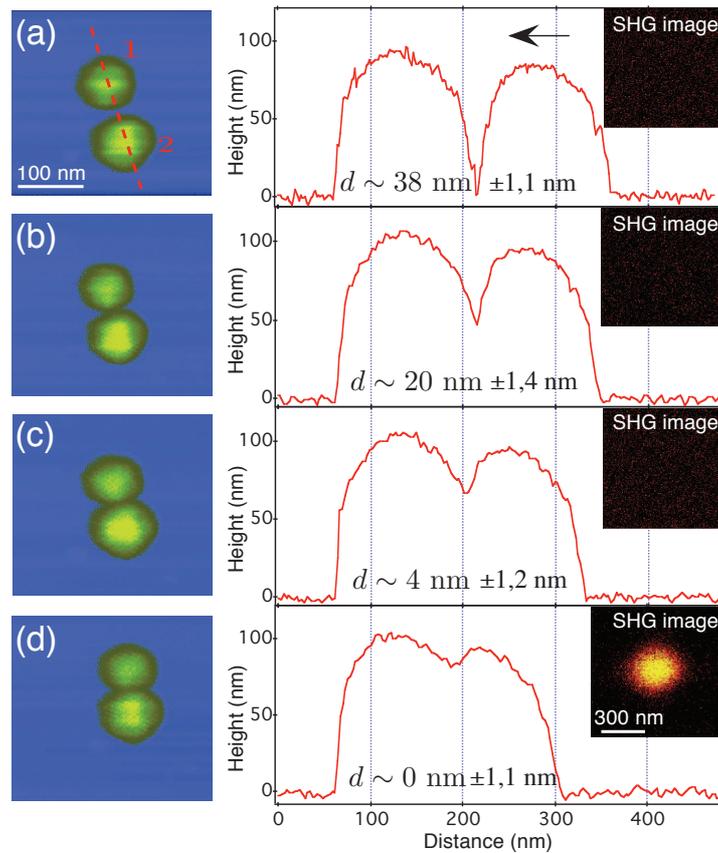


FIGURE 2.24 – Etape de formation d'un dimère d'or : nanopositionnement des nanoparticules d'or. Les figures (a), (b), (c) et (d) sont des images topographiques des nanoparticules d'or. La deuxième colonne montre les profils correspondants des nanoparticules. La distance indique le gap interparticule, estimé à l'aide de la méthode expliquée dans le texte. La flèche indique le sens de formation de dimère. Le signal de GSH est observé seulement quand les deux particules d'or sont en contact, comme le montre l'inset dans cette colonne

distance diminue le couplage augmente, et l'amplitude de champ confiné croît très rapidement au voisinage du gap pour des distances d inférieure à 4 nm lorsque la distance passe de 4 nm à 0,09 nm, six ordre de magnitude est observée. Ceci est tout à fait compatible avec les précédents résultats théoriques et confirme aussi les résultats expérimentaux.

Ces résultats théoriques apportent une compréhension plus claire sur l'origine de la réponse non-linéaire dans un dimère d'or. En effet, le confinement intense du champ électromagnétique dans la distance inter-particule affirme que la GSH vient du gap et non de l'ensemble de la structure. Sachant qu'il faut une forte intensité du champ électromagnétique et une non-centrosymétrie du système pour qu'une réponse non-linéaire se manifeste, la première condition est satisfaite par le confinement du champ dans le gap. La question qui se pose maintenant est d'où vient la brisure de la symétrie dans le système.

Théoriquement, la GSH doit apparaître graduellement en fonction de la distance de gap. Cependant, expérimentalement nous n'observons la GSH que lorsque les na-

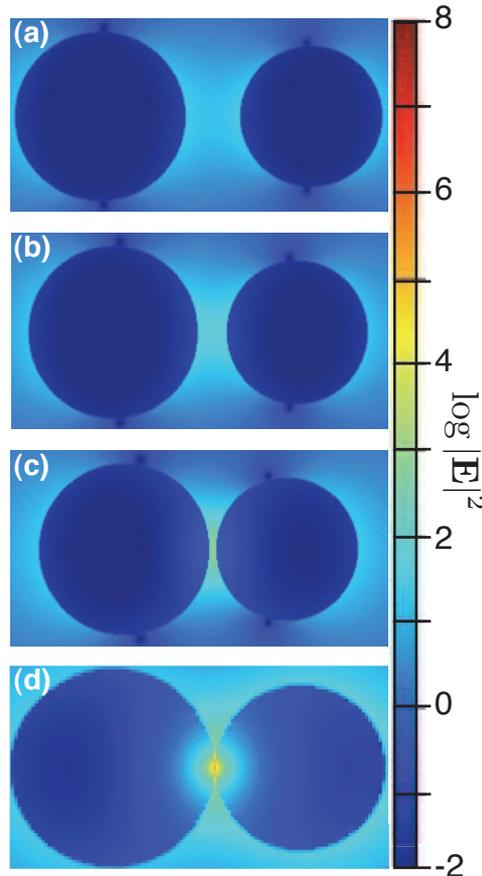


FIGURE 2.25 – Cartographie de la distribution de champ confiné issu de couplage plasmonique entre deux nanoparticules d'or asymétriques en taille pour différentes valeurs de gap. (a) Distribution de champ $|E|^2$ pour $d=38$ nm. (b) $d=20$ nm. (c) $d=4$ nm. (d) $d=0.09$ nm. L'échelle est logarithmique.

nanoparticules sont en contact. Parmi les questions qui se posent, on peut se demander si la mesure donnée par l'AFM de la distance entre les particules est correcte à l'échelle nanométrique? Nous expliquerons ici notre méthode d'estimation de la distance interparticules.

Alors que les mesures de hauteur avec la pointe AFM conduisant à une précision de l'ordre du nanomètre, celles de distances latérales sont surestimées par la convolution de la taille réelle de la nanoparticule avec la forme de la pointe utilisée pour les mesures AFM. La mesure directe de la distance entre les nanoparticules est donc entachée d'une erreur systématique. De plus, lorsque la taille du gap qui sépare les deux particules devient plus petit que la taille du bout de la pointe, la valeur du gap est alors difficile à extraire directement, sans une analyse plus fine.

Pour avoir une bonne estimation du gap entre les deux particules, on utilise un modèle simple qui d'une certaine façon déconvolue les mesures de la taille de la pointe sur les mesures. On considère tout d'abord deux particules proches mais pas au contact (voir figure 2.26). La figure est une vue de dessus de deux particules. Lorsque

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

l'on mesure la taille des ces dernières, celle-ci est surestimée. Elle est représentée par un élargissement latéral schématisé par l'enveloppe(en trait noir) qui entoure les particules sur la figure 2.26. Si on désigne par G la distance du gap entre deux particules de rayons respectives R_1 et R_2 , et par r le rayon de courbure de la pointe, et par D la distance entre les centres des particules, alors la distance G entre les deux nanoparticules s'écrit :

$$G = D - d_1 + d_2 \text{ avec } d_{1/2} = \sqrt{((R_{1/2} + r)^2 - h^2)} - R_{1/2} \quad (2.18)$$

La distance d_1 est la distance entre la particule 1 et la mi-distance du gap, de même pour la distance d_2 . Connaissant le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe ($\approx 7\text{nm}$) et la taille des nanoparticules, obtenue par la mesure directe de la hauteur à l'aide de l'AFM , on en déduit la valeur du gap entre elles.

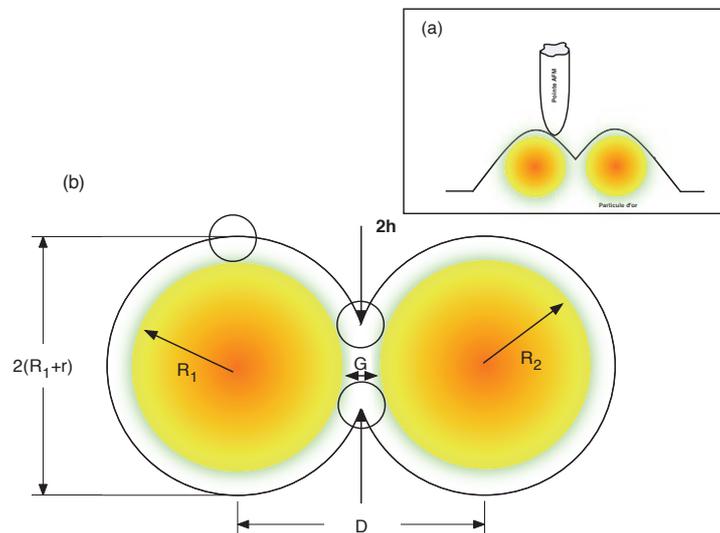


FIGURE 2.26 – Les dessins sont des représentations schématiques d'un dimère d'or. Le schéma (a) illustre une vue en profil du dimère. Le schéma (b) donne une vue des dessus de deux particules proches l'une de l'autre. L'enveloppe (en trait noir) qui entoure les particules sur la figure correspond à l'image donné par l'AFM, à l'élargissement de la topographie du dimère par rapport à sa vraie géométrie dû à la convolution de la pointe avec les particules.

Prenons le dimère d'or représenté sur la figure 2.24 (c), on réalise une coupe transverse de la mesure topographique du dimère. passant par l'axe de symétrie de ce dernier. Le calcul du gap entre les deux particules à l'aide de la formule ci-dessus, donne une valeur de $G=4\text{nm}\pm 1\text{nm}$. Ainsi avec ce modèle simple on peut estimer la valeur du gap entre les particules qui forment le dimère. Nous avons la possibilité de détecter la GSH lorsque la distance entre deux particules d'or de 100 nm est proche de 0 nm avec une barre d'erreur de ± 1.2 nm.

La GSH généré par les dimère d'or dépend de la puissance d'excitation et de l'orientation du champ exciteur, mais nous avons remarqué que l'émission de GSH n'était pas pareille même lorsque les dimères étaient orienté de la même manière et

excité de la même façon. Dans la perspective de comprendre ce qui se passe, nous avons alors poussé plus loin l'analyse en topographie de l'échantillon en enregistrant plus finement et avec une plus grande résolution le profil de tous les dimères étudiés et nous avons remarqué que la différence de taille entre les particules qui forment le dimère jouait un rôle très important dans l'efficacité de la GSH générée. Dans le paragraphe suivant nous effectuons une étude qui consiste à mesurer l'efficacité de l'émission de la GSH en fonction de la différence de tailles entre les deux particules qui forment le dimère, cela pour but de savoir si la non-centrosymétrie est due à la géométrie des nanoparticules ou pas.

2.3.5 Signal GSH en fonction de la différence de la taille entre les deux billes d'or

Dans cette partie de chapitre, nous allons étudier expérimentalement la dépendance de la GSH en fonction de la géométrie des nanoparticules qui forment le dimère d'or. En effet, on a montré plus haut que pour obtenir une réponse non-linéaire dans un dimère d'or il est nécessaire d'avoir dans un premier temps une forte localisation du champ électromagnétique qui est assuré dans notre cas par le confinement du champ dans le gap, dans un deuxième temps il faut que la polarisabilité de la nanoparticule $\chi^{(2)} \neq 0$, c'est-à-dire la matériau est non-centrosymétrique. Cette non-centrosymétrie est due à plusieurs facteurs, généralement elle est liée à la maille cristalline de la nanostructure, comme elle peut être liée aussi à la géométrie c'est-à-dire la morphologie ou la taille de la nanostructure. Nous allons nous intéresser plutôt à la morphologie de la nanostructure, en effet, la géométrie des particules pourrait constituer une source évidente de non-centrosymétrie, nécessaire à l'émission de GSH dans le cadre d'une interaction dipolaire. Dans le travail effectué par Novotny et al [42], une différence de taille de deux billes constituant un dimère d'or est considérée comme la source ponctuelle de dissymétrie associée à la génération de somme de fréquence par le dimère. Suivant cette hypothèse, on s'attend donc dans notre cas à ce que la GSH d'un dimère d'or augmente avec la différence de taille entre les deux nanoparticules.

Pour vérifier cela, on prend le même échantillon que celui précédemment, et avec le même processus de formation des dimères d'or, on associe deux nanoparticules de tailles différentes. Le signal de GSH est enregistré pour tous les dimères ainsi formés. L'étude a été réalisée sur une vingtaine de dimères, d'une différence de tailles h allant de 0 nm jusqu'à 35 nm, avec $h=h_1-h_2$ où h_1 et h_2 correspondent aux tailles de deux nanoparticules que nous pouvons mesurer avec précision. La figure 2.27 représente l'intensité en échelle logarithmique de l'intensité GSH en fonction de h , où h est la différence en hauteur des nanoparticules qui forment le dimère. On voit clairement que le signal GSH est maximum lorsque les nanoparticules sont de la même taille, ce qui parfaitement contraire à ce que nous attendons. Car théoriquement, la GSH augmente lorsque la dissymétrie dans le système est plus prononcée (h augmente).

En effet, le signal GSH contrairement à ce que nous attendions augmente lorsque la différence de taille diminue. En d'autres termes, le signal de GSH est plus efficace quand les deux particules d'or sont identiques. Pour comprendre ce comportement étrange nous simulons la réponse linéaire d'un dimère d'or en faisant varier h , nous traçons l'intensité de champ électrique de diffusion de la section efficace calculée par FDTD en fonction de différentes valeurs de h pour une longueur d'excitation fixe égale à 990nm (voir Figure 2.28). Lorsque l'asymétrie entre les deux nanoparticules d'or est augmenté, la résonance résultante du couplage des modes de plasmon est décalée vers le bleu et son amplitude diminue. On remarque aussi que l'amplitude du champ électrique à l'intérieur du gap représentant la distribution du champ confiné $|E|^4$ sur une échelle logarithmique pour différentes valeurs de gap à $\lambda = 990nm$, qui est le paramètre pertinent pour l'intensité GSH, diminue de près de deux ordres de grandeur pour h variant de 0 à 35 nm (voir le graphe dans l'encart). Ceci est bien en accord avec les résultats obtenus expérimentalement : plus la dissymétrie entre les

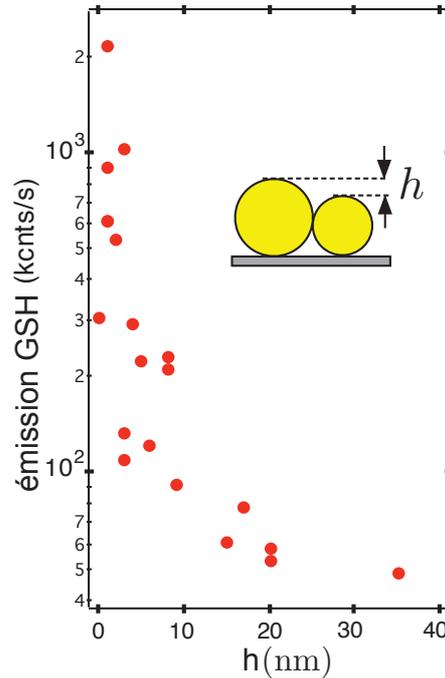


FIGURE 2.27 – L'efficacité de GSH en fonction de la différence de taille entre les deux particules d'or qui forment le dimère. h est la différence de taille des nanoparticules qui forment le dimère. La GSH augmente lorsque h diminue. On rappelle que toutes les mesures ont été obtenues avec une puissance moyenne d'excitation fixe, $P_{exc}=1$ mW

particules augmente moins la GSH devient efficace.

Dans ce cas, on peut conclure que la GSH ne peut pas être expliquée par la non-centrosymétrie liée à la différence de taille des nanoparticules qui forment le dimère. Il faut donc trouver d'autres origines à la GSH.

En particulier, la non-centrosymétrie peut être due à une inhomogénéité au niveau des surfaces au point de contact. Nous l'avons rappelé plus haut dans ce chapitre, les nanoparticules d'or ne sont pas parfaitement sphériques mais elles présentent des petites facettes correspondant aux plans cristallins lors de leur croissance par voie chimique. Les surfaces des nanoparticules en vis-à-vis au niveau du gap, ne sont donc pas des faces arrondies mais plutôt des faces avec des petits coins. Ceci rend la non-localisation du dipôle électrique entre les deux particules, d'où la GSH. Cette hypothèse peut aussi expliquer les résultats obtenus avec l'imagerie défocalisée concernant le rayonnement émis par le dimère d'or, qui est le mélange d'émissions dipolaire et quadripolaire.

Dans le but de comprendre ce qui se passe, une première explication qualitative pour comprendre la gigantesque GSH issue des particules d'or possédant la même taille, consiste à dire que le champ électrique confiné entre deux particules a une expansion spatiale de \sqrt{dr} dans la direction perpendiculaire à l'axe du dimère d'or [98], où r correspond au rayon de la nanoparticule d'or et d la distance entre les deux

2.3. Génération de seconde harmonique d'un dimère d'or (Résultats expérimentaux)

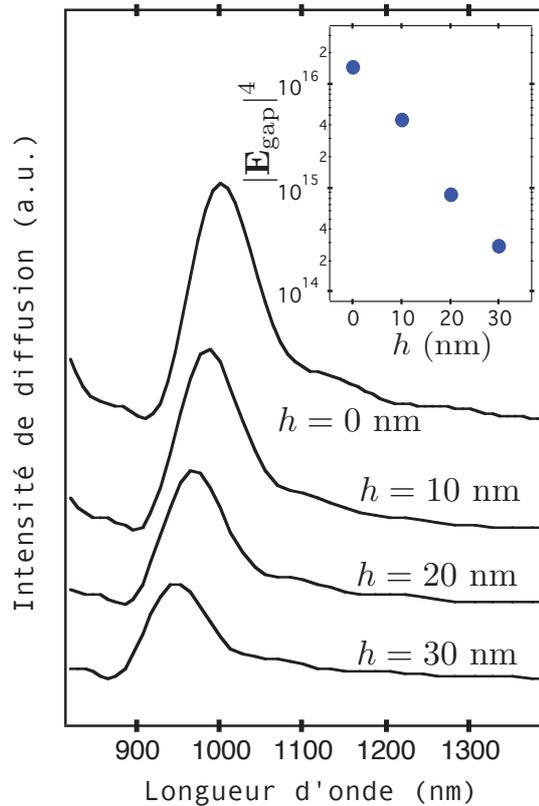


FIGURE 2.28 – Simulation de la section efficace de diffusion pour différentes valeurs de h . En inset : la dépendance de l'intensité électromagnétique en fonction de h sur une échelle logarithmique, la longueur d'onde d'excitation est fixé à 990 nm.

particules. Si l'on considère la distance entre les deux particules de taille différente d fixe, alors le volume de champ électrique sera limité par le rayon de la particule la plus petite. Alors le champ électromagnétique local confiné dans la région entre les deux nanoparticules d'un dimère augmente lorsque h décroît, c'est ce que nous observons expérimentalement pour la GSH.

La deuxième explication consiste à dire que le mode couplé des deux billes d'or se décalent vers le bleu. Lorsque la dissymétrie h augmente alors ce décalage de la longueur d'onde du mode couplé est moins basse, et donc la GSH n'est pas collecté efficacement avec notre système. D'où la décroissance observé de l'intensité.

Il serait d'ailleurs intéressant de pouvoir faire une étude sur des dimères d'or plus petites en taille et de comparer la GSH entre les dimères de tailles différentes. Suivant les considérations par rapport à la GSH dans un dimère d'or, normalement on devrait avoir de la GSH pour des dimère plus petits. Pour mener une étude plus approfondie permettant de comprendre exactement ce qui se passe dans le gap, il faudrait réaliser des calculs en incorporant la géométrie réelle des nanoparticules à laquelle il est malheureusement très difficile d'avoir accès. Néanmoins, nous pensons que l'approche ci dessus, du système simple composée de deux sphères parfaites permet de comprendre plus précisément ce qui se passent au niveau du gap qui sépare les

deux particules.

Cette étude a permis de démontrer expérimentalement que la GSH émise par un dimère d'or n'était pas due à la différence de la taille des nanoparticules, mais plutôt à une dissymétrie globale du système au niveau du gap.

En conclusion, cette approche théorique associée aux résultats expérimentaux montrent bien que le champ confiné entre les particules qui forment le dimère est intense, et que le spectre de résonance d'un dimère est bien affecté par des contributions multipolaires lorsque la distance entre les nanoparticules est proche du contact métallique. Cependant ces simulations ne nous permettent de calculer que le champ exciteur E^ω associé à la résonance plasmon couplé du dimère d'or. Des études plus détaillées sont nécessaires pour obtenir l'amplitude du champ de GSH créé à 2ω émis par un tel système [12].

2.4 Conclusion

Des études optiques utilisant une combinaison de techniques d'analyse nous ont permis de démontrer l'efficacité de système de dimère d'or. En effet, avons réussi à fabriquer des dimères d'or par nano-manipulation. Nous avons aussi mis en évidence une nouvelle source de photons à l'échelle sub-longueur d'onde. En effet, ces dimères d'or, sous excitation laser femtoseconde, émettent efficacement un signal de GSH, conduit à un rapport signal sur bruit élevé ainsi qu'à une photostabilité parfaite pendant une durée de temps très longue. L'analyse spectrale du signal ainsi que l'étude de la puissance ont montré que ce signal était un processus à deux photons correspondant à la génération de la seconde harmonique. L'analyse en polarisation a permis de démontrer que l'émission est plus efficace lorsque la polarisation d'excitation est le long de l'axe du dimère d'or et enfin l'imagerie défocalisée a démontré que le rayonnement d'émission n'était pas purement dipolaire, mais un mélange de rayonnement dipolaire et quadripolaire.

La GSH étant émise à partir du gap donc dans un volume d'émission de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui nous permet d'envisager l'utilisation d'un dimère d'or comme nanosource cohérente pour une imagerie à une haute résolution en champ proche optique, ou encore en microscopie non-linéaire. Cette source peut être utilisée comme sonde de champ électromagnétique. En effet, si l'on fonctionnalise l'extrémité d'une pointe AFM avec un tel dimère par exemple, on pourra ainsi obtenir une nanosource maniable et contrôlable conduisant à une nouvelle microscopie de champ proche à balayage. On pourra ainsi espérer exciter des nanoparticules localement, comme des nanoparticules dopées avec des ions de terres rares, ou encore des nanoparticules de diamant. Une autre application possible consiste à coincer un nanoémetteur fluorescent ou luminescent dans l'interstice entre les deux nanosphères d'or du dimère, afin d'étudier et de modifier le temps de vie de ces émetteurs [100]. D'autres applications des dimères d'or sont envisageable notamment en biologie.

Sondes actives pour le champ proche

Sommaire

| | |
|--|-----|
| 3.1 Introduction | 101 |
| 3.2 Champ proche optique | 104 |
| 3.3 Sonde active à base des nanocristaux | 110 |
| 3.4 Sonde active à base des nanocristaux non-linéaires | 112 |
| 3.5 Fabrication de la sonde | 114 |
| 3.5.1 Pointes AFM | 114 |
| 3.5.2 Nanoparticules d'or | 115 |
| 3.5.3 Fonctionnalisation de la pointe AFM : par collage | 116 |
| 3.6 Lecture d'un champ électromagnétique au voisinage d'une sphère métallique | 121 |
| 3.7 Amélioration de la résolution | 126 |
| 3.8 Conclusion | 128 |

3.1 Introduction

Durant les dernières années, l'évolution des systèmes électroniques servant au stockage d'information, ainsi que l'élaboration de microprocesseurs et de biopuces ont conduit à une course vers la miniaturisation des circuits. Repoussant toujours plus loin les limites de la miniaturisation, nous arrivons à une limite qui correspond au monde nanométrique, où les lois de la mécanique classique, qui régissent le comportement des systèmes ayant des dimensions macroscopique, ne suffisent plus pour expliquer ce qui se passe lorsque l'on commence à considérer des objets dont les dimensions sont nanométriques. Cet avènement des nanotechnologies a nécessité le développement d'instruments de mesures locales permettant de caractériser, et plus récemment de manipuler, ces "nano-objets". En effet, à l'aube des années 80 différents types de microscopes montrant une résolution spatiale nanométrique ont vu le jour. Ceux-ci fondés sur l'utilisation d'une pointe très effilée appelé sonde, permettant d'imager la surface grâce à des interactions à l'échelle nanométrique avec la surface de l'échantillon.

Ces microscopes permettent de cartographier la topographie de la surface de nombreux types d'échantillons. Par exemple, si l'échantillon est conducteur, à l'aide d'un microscope dit à effet tunnel (ou en anglais STM : *Scanning Tunneling Microscope*), on atteint une résolution suffisante pour distinguer les atomes et ceci grâce au courant tunnel qui s'instaure entre l'échantillon et la pointe métallique [19], [45]. Un autre microscope très utilisé, développé par la même équipe qui a mis en place le STM, est le microscope à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscope*). Il offre la possibilité d'imager des échantillon non-conducteurs en sondant les forces d'interaction de Van der Waals entre une pointe et la surface de l'échantillon. Il a aussi été possible d'atteindre une résolution atomique avec certaines configurations de ce microscope. Ces deux microscopes reposent sur le même principe de fonctionnement qui réside dans le fait qu'on vient sonder la surface d'un échantillon avec une pointe, et que la surface peut transmettre à la pointe une force électrique ou encore mécanique. Il est aussi possible de tirer profit d'un champ électromagnétique dû à une interaction entre une onde lumineuse avec l'échantillon. Cette dernière configuration de microscopie est appelé microscopie optique en champ proche.

En réalité, il s'agit d'une idée ancienne proposée dès 1928 par Synge [106] dans le but de dépasser la limite de résolution de la microscopie traditionnelle. Elle a marqué la naissance de la microscopie optique en champ proche au moins dans le principe. Nous reviendrons plus en détail sur cette idée dans le prochain paragraphe. Comme nous l'aborderons dans la suite, la propagation de la lumière agit comme un filtre passe-bas sur les vecteurs d'onde associés au champ rayonné par la source. Si l'on veut s'affranchir de cette perte d'information liée à la propagation, il faut travailler en champ proche en incluant les ondes évanescentes émises par la source. Cependant, toutes les technologies n'étaient pas disponible au début du XX^{me} siècle pour réaliser de telles études (expérimentalement) et il fallut attendre les années pour observer l'essor des techniques de champ proche et ainsi voir apparaître le premier microscope NSOM (*Near-field Scanning Optical Microscope*) [16]. Depuis, cette microscopie a connu un fort développement rendant possible l'étude d'un grand nombre d'échantillons.

Dès lors, plusieurs configurations de NSOM ont vu le jour, toute ayant pour but d'imager des structures au delà de la barrière de résolution imposée par la diffraction. Le principe reste le même, seule la forme de la sonde change entre une configuration avec une sonde à ouverture ou sans ouverture, et chacune des configurations possède ces propres avantages. Les travaux réalisés au cours de cette partie du travail de ma thèse se sont focalisés sur la résolution d'un microscope sans ouverture. Plus précisément, il s'agit d'un microscope fondé sur l'utilisation d'une source nanoscopique de lumière attachée à la pointe d'un microscope à force atomique pour obtenir une très bonne résolution spatiale, le tout étant placé directement à proximité de la surface à étudier. Le signal observé est alors celui créé non pas par la pointe mais par la nanoparticule qui lui est attachée. On peut alors choisir la nanoparticule en fonction de la sensibilité de son émission à une propriété physique déterminée de l'échantillon à étudier. Dans ce cas, il est bien sûr intéressant d'utiliser une nanoparticule produisant un signal lumineux parfaitement photostable à température ambiante. L'un des

3.1. Introduction

intérêts principal de ce type de microscope consiste à réaliser une sonde à base de nanocristaux pour par exemple cartographier un champ électromagnétique sur des nanostructure ou encore à réaliser des expérience en optique. Un tel dispositif peut aussi être utilisé pour interagir localement avec la matière (modification de matière), comme excitateur local pour la fluorescence. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons exploré la possibilité d'utiliser une nanosource de génération de seconde harmonique sous la forme d'un nanocristal de KTP pour réaliser une cartographie de champ électromagnétique.

Il s'agit ici de résultats préliminaire mais encourageant, qui devront être complétés par des études expérimentales supplémentaires.

Ce Chapitre s'articule autour de quatre grands paragraphes :

- * Tout d'abord nous introduirons rapidement théoriquement la notion de la résolution spatiale, puis nous discuterons théoriquement la présence de champ proche en résolvant les équations de Maxwell. Nous conclurons ce paragraphe par une courte présentation des différentes technique de NSOM.
- * Le second paragraphe consistera à présenter les sondes actives et leurs avantages surtout dans l'amélioration de la résolution spatiale, mais aussi dans les expériences de preuve de principe en nano-optique fondamentale.
- * Ensuite, nous détaillerons la fabrication ainsi que la mise en oeuvre des sondes actives de champ électromagnétique à base des nanocristaux non-linéaires (KTP). Ces nanocristaux sont étudiés et caractérisés en détail dans le chapitre 1 de ce mémoire.
- * Le dernier paragraphe présentera les premiers résultats encourageants obtenus dans le domaine de l'optique champ proche en utilisant la sonde active. Enfin on parlera de perspectives concernant les études complémentaires à effectuer pour améliorer la sonde actives et ces futures applications.

3.2 Champ proche optique

Limite de résolution

A l'heure où les nano-technologies prennent une place de plus en plus importante, il devient nécessaire de disposer d'outils capables d'imager des systèmes de taille nanométrique. La microscopie optique traditionnelle est limitée par une barrière théorique qui rend impossible l'observation des détails inférieure à environ $\lambda/2$ soit 250 nm environ pour une longueur d'onde visible ($\lambda=500$ nm). Ceci est dû au phénomène de diffraction qui tend à faire diverger la lumière au cours de sa propagation.

En effet, l'origine de ce phénomène de limitation en résolution vient du fait que lorsqu'on image un objet ponctuel avec un système optique, la réponse de ce système n'est pas un point dans le plan image mais une tache circulaire portant le nom de tache d'Airy dont la taille définit la résolution. Lorsque les images de deux points sources sont trop proches l'une de l'autre, elles se confondent et il devient impossible de les distinguer. Cette limite, Lord Rayleigh l'a formulée sous la forme d'un critère : à la limite de résolution, le maximum d'intensité de l'une des deux taches d'Airy correspond au premier minimum de l'autre tache d'Airy. Ceci est représenté sur la figure 3.1. La distance Δr entre deux points sources s'écrit alors [43] :

$$\Delta r = \frac{1,22\lambda}{2n \sin \theta}, \quad (3.1)$$

où Δr est la limite de résolution, λ la longueur d'onde de l'onde incidente, n l'indice optique du milieu de propagation, et θ l'angle de collection du système imager.

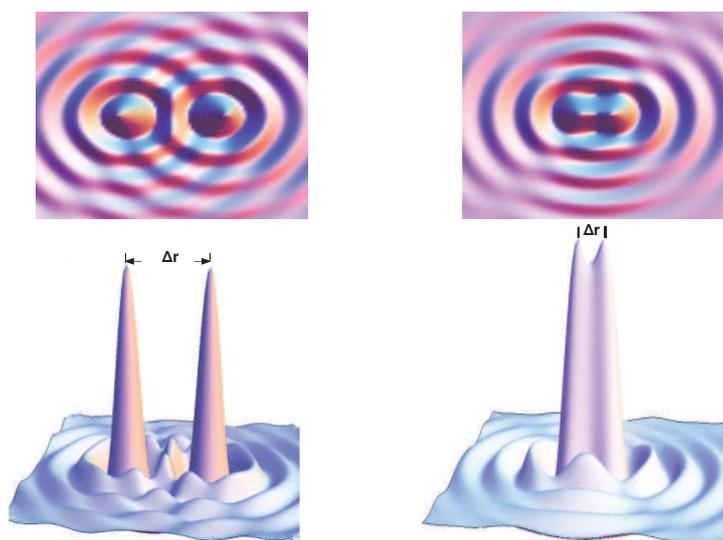


FIGURE 3.1 – Limite de résolution des systèmes optiques traditionnels selon le critère de Rayleigh. Représentation dans le plan image de l'intensité de deux objets très proches.

En se plaçant dans l'exemple standard d'un faisceau d'excitation de longueur d'onde $\lambda=530$ nm, dans l'air ($n=1$), et avec un objectif de microscope d'ouverture numérique

3.2. Champ proche optique

égale à 1,4, une nanoparticule d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple une nanoparticule de KTP étudiée au premier chapitre, sera perçue comme ayant une taille d'environ 300 nm. En s'appuyant sur la formule, on peut manipuler deux paramètres : la longueur d'onde ou l'ouverture numérique des objectifs. Les opticiens ont développé des objectifs de microscope à très fort angle de collection ($\sin\theta \approx 1$) pour augmenter la résolution. Des objectifs dits à "immersion", où l'on place entre l'échantillon et l'objectif un liquide d'indice de réfraction plus élevé que celui de l'air (par exemple de l'huile) ont été fabriqués. Mais même avec ces objectifs, on ne peut pas distinguer deux objets séparés de moins de 250 nm. Il est toujours possible de détecter des objets très petits comme une molécule unique, mais avec une résolution limitée. De plus, pour des raisons purement technologiques, il est aussi très complexe de fabriquer et de mettre en oeuvre des objectifs possédant de très grandes ouvertures numériques (NA).

Concernant la longueur d'onde, l'utilisation d'UV ou de rayons X peut être destructeur pour certains échantillons, la possibilité de changer la longueur d'onde n'est pas toujours possible, le système étudié fixant dans la plupart des cas l'énergie à laquelle il faut travailler. Comme nous venons de le voir, le critère de Rayleigh établit une barrière physique qui rend inobservables les détails de dimension inférieure à environ la demi-longueur d'onde d'illumination. Pour aller au delà il faut pouvoir travailler en champ proche.

Champ proche

Lorsqu'un objet est éclairé par une onde électromagnétique, le champ diffracté par l'objet contient toujours des ondes propagatives associées aux larges détails de l'objet (champ lointain) et des ondes évanescentes associées aux détails fins de celui-ci (champ proche optique). Lorsqu'on illumine un objet possédant des détails de taille inférieure à la longueur d'onde λ d'illumination, alors les front d'ondes sont lissés au cours de la propagation et perdent les informations correspondants à ces détails. De plus, les fréquences spatiales associées aux détails de l'objet sont élevées, et donc les ondes qui leur sont associées sont rapidement atténuées à mesure que l'on s'éloigne de l'objet. Cette perte d'information s'explique par le calcul, en résolvant les équations de Maxwell qui régissent le comportement de toute onde électromagnétique. Pour un problème à deux dimensions et sans perte de généralité, on peut, en effet, écrire l'amplitude du champ électrique $E(x,z)$ en tout point du plan z dans le vide comme la superposition d'une infinité d'ondes planes :

$$E(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(k_x, z = 0) \exp[i(k_x x + k_z z)] \frac{dk_x}{2\pi}, \quad (3.2)$$

avec $\tilde{E}(k_x, z)$ la transformée de Fourier spatiale de $E(x,z)$, k_x, k_z sont les fréquences spatiales associées aux dimensions x et z telles que :

$$k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2, \quad (3.3)$$

La propagation de ces différentes ondes va être déterminée par leur vecteur d'onde \vec{k} qui a pour composante k_x et k_z . Chacune de ces ondes d'amplitude $\tilde{E}(k_x, z = 0)$

est porteuse d'une fréquence spatiale k_x unique et contient des informations relatives à une taille de détail particulière de l'échantillon de l'ordre de $\frac{1}{k_x}$. D'autre part, l'axe optique du système étant selon la direction z , la propagation de ces ondes planes va dépendre de la valeur de leur k_z . Deux cas se présentent alors :

- si $k_x < \frac{\omega}{c}$ (ce qui correspond à une basse fréquence spatiale et donc concerne des détails de grande dimension) alors $k_z = \sqrt{(\frac{\omega}{c})^2 - k_x^2}$ est un nombre réel et l'onde est propagative.

- si $k_x > \frac{\omega}{c}$ (ce qui correspond à une haute fréquence spatiale et donc concerne de petits détails sub-longueur d'onde) alors $k_z = i\sqrt{k_x^2 - (\frac{\omega}{c})^2}$ est un imaginaire pur. Et l'onde n'est plus propagative suivant l'axe z et est fortement atténuée en z . Elle reste confinée au dessus de la surface dans une région d'épaisseur $\frac{1}{|k_z|} \simeq \frac{1}{|k_x|}$ quand $\frac{\omega}{c}$ est négligeable devant k_x . Cette onde est dite évanescente à décroissance exponentielle. En conclusion pour accéder à une résolution sub-longueur d'onde il faut accéder aux ondes évanescentes : l'information sub-longueur d'onde est contenue dans les fréquences spatiales élevées.

On comprend alors que si l'on peut avoir accès à ces ondes évanescentes, nous pouvons franchir la barrière de la diffraction et atteindre des résolutions infiniment petites.

En dessous de la barrière

La question qui se posait aux chercheurs au début du XX^{ème} siècle était de savoir comment récupérer la lumière confinée à la surface de structures en tous genres. Historiquement plusieurs idées ont été proposées dans le but de dépasser cette limite de résolution. La toute première idée remonte à E.H Synge [106] en 1928 qui proposa d'éclairer un échantillon à travers une ouverture de dimensions très inférieures à la longueur d'onde, située dans un écran métallique, et positionnée à une dizaine de nanomètres de l'échantillon (comme l'indique la figure 3.2).

Le principe consiste donc à illuminer "en champ proche" l'échantillon à analyser. La surface est éclairée localement par des ondes évanescentes, qui, diffractées par la surface de l'échantillon, deviennent propagatives et détectables classiquement. En excitant chaque point de l'échantillon en déplaçant l'écran métallique percé, il est alors possible de cartographier le champ avec une résolution sub-longueur d'onde. Cependant les moyens techniques de l'époque ne permettaient pas une telle précision de déplacement et de manipulation des nano-objets. Ce n'est qu'au début des années 80 que l'optique est parvenue à surmonter cette barrière grâce à l'avènement de la microscopie optique en champ proche (SNOM). Le principe est le même que celui proposé par Synge sauf que très vite l'idée de déplacer un écran métallique percé au dessus de la surface a été abandonnée en raison des difficultés expérimentales de manipulation d'un tel objet. L'utilisation de pointes avec ou sans trou, est rapidement apparue plus commode. Le principe restant le même, on peut classer ces microscopes en deux groupes : microscope avec sonde sans ouverture et microscope avec sonde avec ouverture. L'architecture de ces microscopes reposent sur trois éléments : une

3.2. Champ proche optique

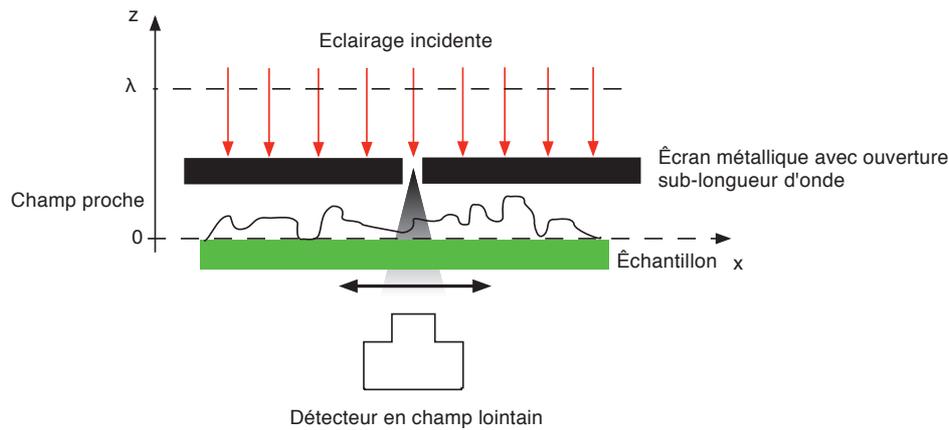


FIGURE 3.2 – Principe de nano-source optique proposée par E.H Synge en 1928.

source, une sonde et un détecteur ; au moins l'un des trois composants devant être de taille sub-longueur d'onde afin d'atteindre une résolution nanométrique.

* La première famille correspond donc à la microscopie fondée sur l'utilisation d'une sonde avec ouverture. Dans cette configuration, la pointe est une fibre optique dans la majorité des cas amincie chimiquement sur laquelle un dépôt métallique est réalisé. Ce dépôt métallique permet d'obtenir une ouverture sub-longueur d'onde à l'apex de la pointe (le diamètre de l'ouverture varie typiquement entre 50 et 200 nm) [6]. Trois configurations existent pour cette microscopie 3.3 (a,b,c) :

- Soit l'excitation provient de la pointe, et les ondes évanescentes sont créées au niveau de la surface de l'échantillon, puis elles sont collectées en transmission à travers l'échantillon.
- Soit l'excitation provient là aussi de la pointe, et la réponse à cette excitation est collectée par la même pointe. La pointe permet à la fois d'exciter l'échantillon, et aussi de collecter le signal.
- Soit l'excitation provient d'une configuration de type réflexion par l'échantillon, soit en transmission, la lumière est ensuite collectée par la pointe. Cette configuration a connu un fort développement ces dernières années dans différents domaines [49].

* La deuxième famille de microscopie utilise une sonde diffusante extrêmement pointue 3.3 (d,e,f) (qui peut être métallique, diélectrique ou semi-conductrice), dans la majorité des cas amincie chimiquement ou étirée [17], qui vient diffuser les ondes évanescentes présentes à la surface de l'échantillon. La lumière est ensuite détectée en champ lointain. La résolution est uniquement limitée par la taille de l'apex de la pointe. Pour cette microscopie, l'illumination peut être réalisée soit du côté de la surface à étudier avec un angle, soit par transmission. Cette configuration a permis d'atteindre des résolutions sub-longueur d'onde de l'ordre de 3 nm [120].

Comme nous l'avons mentionné plus haut, pour dépasser la limite de diffraction, il faut que l'un de trois composants du microscope optique (source, sonde ou détec-

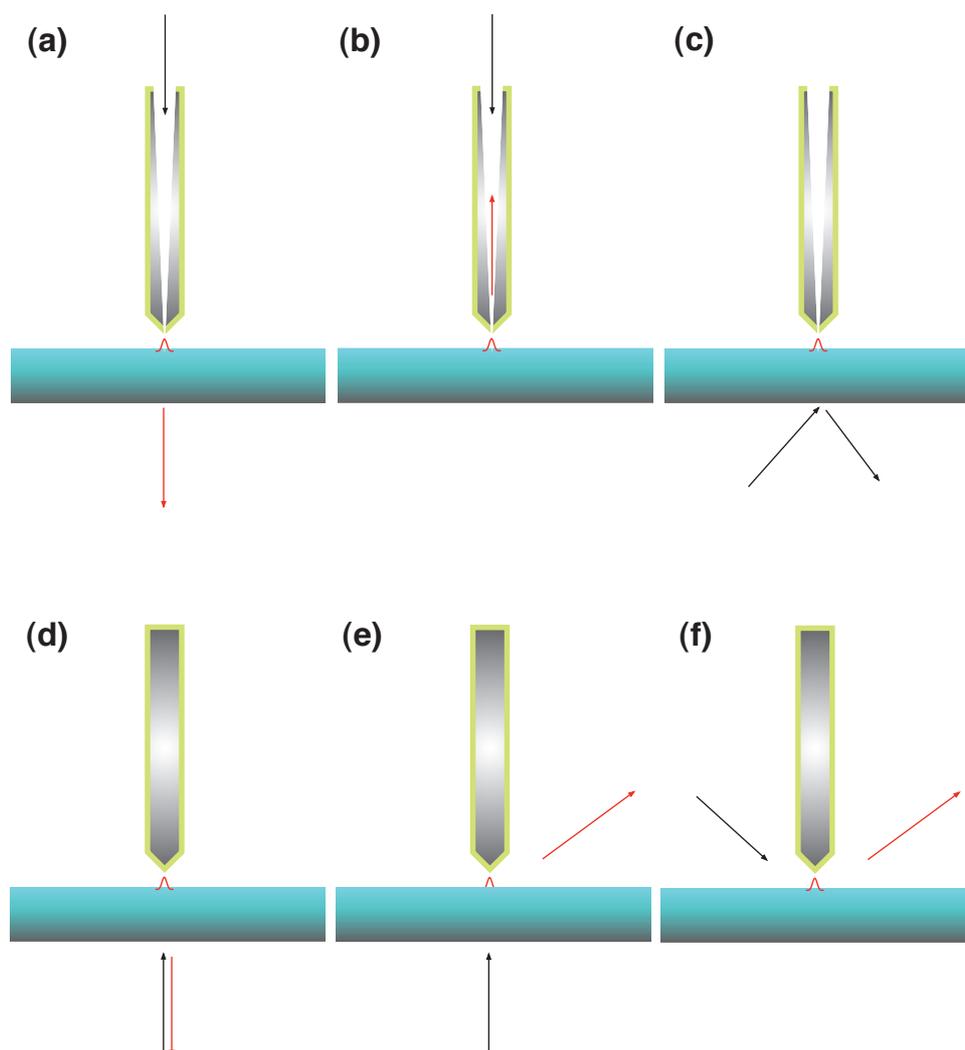


FIGURE 3.3 – Photographie du montage expérimental montrant le microscope à force atomique (en dessus) et le microscope inversé (en dessous).

teur) soit de taille sub-longueur d'onde. L'avantage de la microscopie avec une sonde à ouverture est qu'il est possible de générer une excitation très localisée donc une source d'illumination extrêmement petite. Une source nanométrique permet d'étudier et de comprendre les effets optiques associés au champ proche, en excitant localement l'échantillon. Cependant il est très difficile de réaliser un SNOM avec ouverture dont la taille de l'ouverture soit réellement de l'ordre du nanomètre. En effet, les techniques usuelles pour fabriquer des telle sondes, tels que l'attaque chimique, l'étrépage à chaud ou encore le faisceau d'ions focalisé (FIB), ne permettent d'obtenir au mieux qu'une ouverture de l'ordre de 50 nm. De plus la reproductibilité des sondes n'est pas toujours assurée. Dans la suite nous allons discuter des sonde actives qui sont des sondes fonctionnalisées par des nanoparticules. En effet, l'une des plus principales motivations de ce travail est la réalisation d'une sonde vectorielle à base de nanocristaux afin de cartographier un champ électromagnétique existant au voisinage de nanostructures.

3.2. Champ proche optique

L'idée repose sur l'utilisation d'un nano-objet émettant soit de la fluorescence, soit de la GSH, possédant les dimensions les plus petites possibles, et fixé en bout d'une pointe AFM. Dans ce cas, ce n'est plus l'ouverture de la pointe qui est la source de lumière, mais la lumière produite par la particule luminescente. En principe la résolution spatiale devrait être fixée par les dimensions de la nanoparticule et non par la taille de l'ouverture de la pointe. Cela permettrait d'observer et de sonder des objets de taille nanométrique. Associé à une pointe AFM cela permettrait des déplacements nanométriques. La figure 3.4 illustre l'idée d'une sonde active à base d'une nanoparticule luminescente.

Cette nano-source optique peut être utilisée comme nano-source pour faire de l'imagerie en champ proche, comme excitateur local pour la fluorescence ou encore voire pour modifier localement la matière.

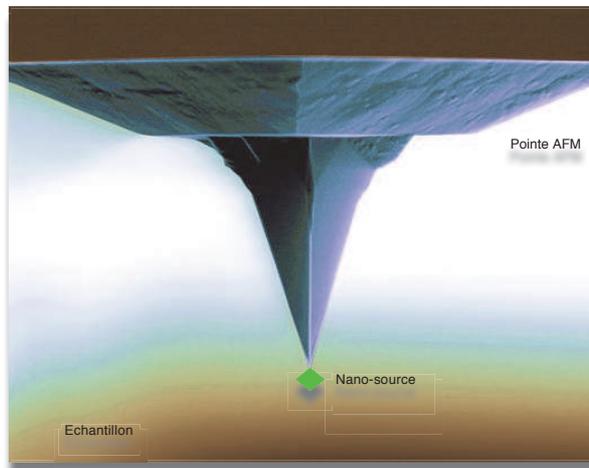


FIGURE 3.4 – Schéma de principe de la sonde active : un nano-objet luminescent, est attaché à l'apex d'une pointe d'AFM. Dans ce cas la nanosource est l'émission de la nanoparticule.

3.3 Sonde active à base des nanocristaux

Pour pouvoir réaliser des sondes actives opérationnelles à température ambiante, les particules utilisées doivent remplir quelques conditions :

- Il faut que la taille des nanoparticules soit petites, inférieure à 100 nm.
- Il faut une émission intense de la nanosource, afin d'exciter efficacement l'échantillon.
- Il faut une très bonne photostabilité sous forte excitation de la source, si possible sans le clignotement (émission de lumière intermittente), et sans photoblanchiment (perte définitive de l'émission de lumière).

De nombreux groupes ont réussi à accrocher au bout d'une pointe optique différents objets aux dimensions plus ou moins nanométriques (molécules, couches minces, particules semi-conductrices, billes métalliques, etc). Les premiers à avoir introduit le concept de sonde active sont Kopelman et ces collaborateurs en 1990 [61], [62], en proposant de venir générer la lumière directement à l'apex de la pointe. Ceci a été réalisé avec différents cristaux fluorescents situés en bout d'une micro-pipette étirée et métallisée sur les côtés. Ensuite, il a fallu attendre dix années avec Michaelis et ses collaborateurs [77] qui réalisèrent une expérience remarquable impliquant une sonde active. Ils réussirent à imager des structures métalliques sur un substrat de verre à l'aide d'un cristal de p-terphényl ($4\mu\text{m}$) contenant plusieurs fluorophores (molécules de térylène). Ensuite, plusieurs sondes ont été développées par de nombreux groupes de recherche. Des nanosources fondées sur l'émission de centre coloré dans les nanocristaux de diamant, ont été utilisées par Kühn et ses collaborateurs [58] [40]. D'autres chercheurs se sont intéressés à des microparticules de verre dopé par des ions de terres rares [4], [3], ou encore des particules semi-conductrices de CdSe/ZnSe utilisé par (Sonnefraud et al [102] et Chevalier et al [38]).

Enfin, il a été possible d'exalter l'émission de molécules grâce à l'utilisation de pointes fonctionnalisées avec des structures métalliques appelées "nano-antennes". En effet, en produisant un champ très localisé et très intense autour de la nanostructure métallique telle qu'une nanobille d'or de diamètre 100 nm au bout d'une pointe AFM, celles-ci peuvent modifier la durée de vie d'une molécule unique [18] ou encore exalter sa fluorescence [65]. Une telle réalisation est une grande avancée en nano-optique, dans la compréhension des phénomènes optiques à l'échelle nanométrique.

Aujourd'hui, les domaines d'application des sondes actives dépassent le domaine de l'imagerie en microscopie pour s'étendre à toute la nano-optique, qu'il s'agisse de la spectroscopie par molécules uniques [89], [77], [47], de la plasmonique [56], de la lithographie photo-chimique [8] ou plus récemment de la caractérisation de guides d'ondes optiques de taille sub-longueur d'onde (arrangement de nanoparticules [13]).

Dans le cas de notre travail, nous voulons construire une sonde active fondée sur l'utilisation d'une nanoparticule non-linéaire, sonde qui semble-t-il n'existe pas à l'heure actuelle. La particularité de ces nanoparticules vient dû fait qu'elles permettent d'obtenir des images à fort contraste, qu'elles sont très photostable, et qu'elles sont très sensible à l'orientation du champ électromagnétique (cf Chapitre 1). De ce fait,

3.3. Sonde active à base des nanocristaux

on espère cartographier une distribution du champ électromagnétique existant au voisinage de nanostructures par exemple.

3.4 Sonde active à base des nanocristaux non-linéaires

Dans l'idée d'obtenir une source de lumière stable et sensible au champ électromagnétique à température ambiante, des nanoparticules comme les nanocristaux de KTiOPO_4 étudiés et caractérisés dans le premier Chapitre apparaissent comme une bonne solution. En effet, ces nanocristaux sous illumination femtoseconde possèdent une réponse fortement non-linéaire d'ordre 2 et sont parfaitement photostables lorsque l'interaction non-linéaire est non résonnante. Cependant, la réponse non-linéaire d'ordre 2 d'un matériau non-centrosymétrique comme le KTP est très sensible aux propriétés du champ électromagnétique excitateur, et en particulier à l'orientation de ce champ s'il est polarisé linéairement. Cette sensibilité positionne ces nanocristaux comme de très bonnes sondes, permettant de déterminer le champ vectoriel excitateur en chaque point de l'échantillon.

Enfin, nous avons voulu étudier ces nouvelles sondes fondées sur l'utilisation de la GSH d'un nanocristal de KTP dans le but de sonder des champs électromagnétiques intenses pouvant exister au voisinage de surfaces ou de nanostructures illuminées par des faisceaux impulsions ultrarapides. Dans ce cadre, une première étape était de considérer l'interaction entre une nanobille métallique et un nanocristal de KTP isolé. En effet, lorsqu'on excite une particule métallique avec une lumière intense, comme un faisceau laser, alors la distribution du champ électromagnétique autour de la particule n'est pas la même : il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface (cf Chapitre 2). Par ailleurs si l'on approche un cristal de KTP à la surface de la particule d'or, on espère détecter une variation de la GSH de nanocristal de KTP suivant sa position autour de la particule d'or. Ainsi en enregistrant point par point le signal émis par le KTP, on espère pouvoir remonter à la distribution du champ électromagnétique autour de la particule comme est illustré sur le schéma 3.5.

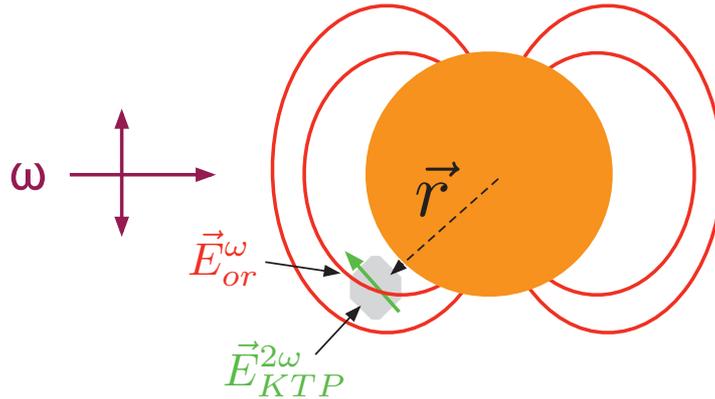


FIGURE 3.5 – Schéma illustrant recouvrement d'une nanoparticule d'or dans le rayonnement d'une nanoparticule (sphère) lorsque celle-ci est en interaction à une onde électromagnétique.

De façon très simplifiée, ce raisonnement repose sur la relation suivante :

$$E_{KTP}^{2\omega} \propto \chi_{KTP}^{(2)}(\theta, \varphi, \psi) E_{or}^{\omega}(\mathbf{r}) \otimes E_{or}^{\omega}(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

3.4. Sonde active à base des nanocristaux non-linéaires

Comme le montre cette équation, afin de pouvoir d'obtenir une cartographie du champ $\vec{E}_{or}^\omega(r)$, il faut connaître l'orientation exacte du nanocristal de KTP dans le référentiel du laboratoire car l'expression de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2, dans le référentiel $\chi_{KTP}^{(2)}$ du laboratoire dépend de l'orientation de cristal. Ceci peut être déterminé par une étape de calibration sans la nanoparticule d'or grâce aux techniques décrites dans le chapitre 1. La dépendance de la GSH générée par un nanocristal de KTP en fonction de l'orientation de la polarisation du champ exciteur, est rappelée sur la figure 3.6 .

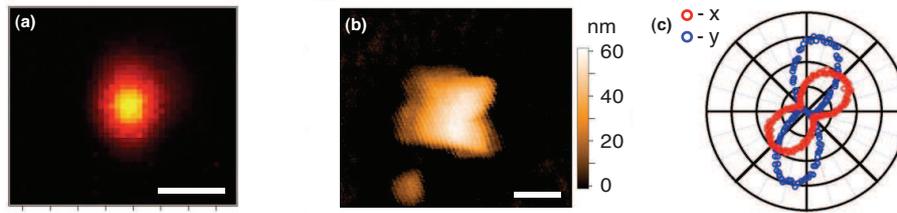


FIGURE 3.6 – Images topographique (a) et par microscopie optique de GSH (b) d'un nanocristal de KTP, ainsi que son diagramme de polarisation (c), montrant la dépendance de la GSH émise en fonction de l'orientation de la polarisation d'excitation. La taille de la particule est ici de 60 nm. Le signal optique est obtenu sous une puissance d'excitation moyenne de 5 mW 100 fs, 986 nm). Le nombre de photons émis par ce nanocristal est maximum lorsque la polarisation est suivant l'axe c du cristal de KTP, et correspond à un taux de comptage d'environ 130 Kcoups/s.

Deux types de configurations se présentent (cf figure 3.7 (a)) : la première configuration consiste à fonctionnaliser la pointe AFM directement par la nanoparticule non-linéaire, qui agira comme une nanosource à 2ω réfléchant le champ exciteur à ω existant à la surface de l'échantillon. On obtiendra ainsi une sonde vectorielle pour le champ électromagnétique, utilisable a priori pour tout type de surface. La deuxième configuration (cf figure 3.7 (b)) consiste à fonctionnaliser la pointe par la nanostructure qui sera elle sondée par l'échantillon formé par un KTP isolé sur la surface de verre.

Dans le cadre d'une preuve de principe concernant l'imagerie de la distribution du champ à la surface d'une particule métallique. Nous avons opté pour la fonctionnalisation de la pointe AFM par la particule d'or, et une particule de KTP déposée sur une lame de verre. Cette configuration est plus simple expérimentalement puisque la bille est plus grosse que le cristal de KTP, et la GSH émise par le nanoKTP est plus facile à collecter si celui-ci est déposée sur la surface de verre. Bien sûr on ne peut déplacer le nanocristal de KTP que dans un demi-espace par rapport à la bille ce qui constitue une limitation.

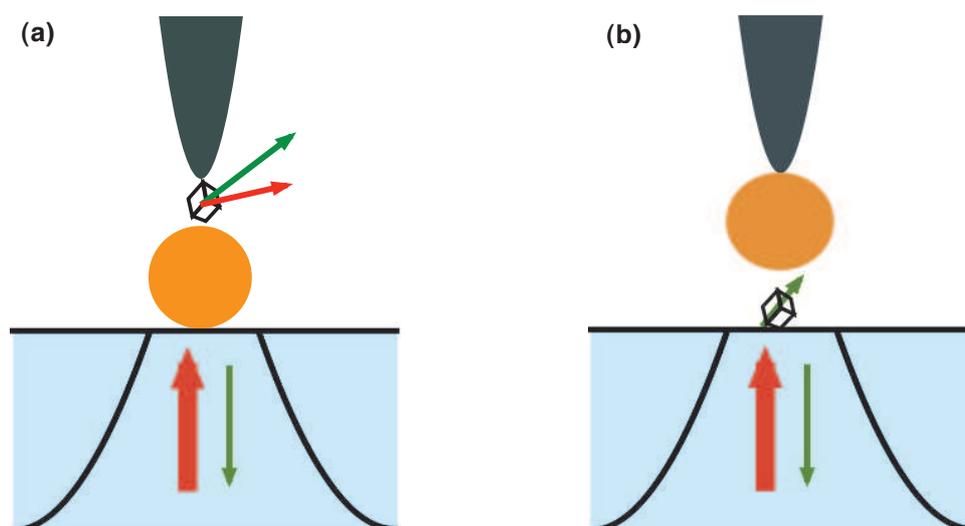


FIGURE 3.7 – Deux types de configurations pour sonder le champ électromagnétique d'une bille d'or. (a) La sonde est directement accrochée à la pointe AFM. (b) La structure à sonder est déplacée au dessus de la sonde.

3.5 Fabrication de la sonde

Comme nous l'avons expliqué plus haut dans ce Chapitre, les sondes que nous allons fabriquer et utiliser dans la suite de ce travail sont des sondes formées par une pointe AFM à laquelle nous allons accrocher une nanoparticule à son apex. L'accrochage de la particule se fait par le biais d'une technique artisanale développée au cours de ces expériences, en utilisant une résine photoisomérisable.

Avec nos collaborateurs de l'ESPCI, et en particulier, Yannick DE WILDE nous avons donc fonctionnalisé des pointes AFM avec des nanobilles d'or pour ensuite les approcher au voisinage de nanocristaux de KTP.

3.5.1 Pointes AFM

L'impossibilité de fabriquer de manière reproductible des pointes par voie chimique standard donne l'avantage à l'utilisation de pointes AFM. En effet, avec les progrès très avancés des méthodes de fabrication des pointes AFM, (par FIB "Focused Ion Beam", lithographie, gravage,...) on arrive à l'extrémité de la pointe des rayons de courbure très petits, inférieur à 10 nm. L'analyse par microscopie électronique à balayage de ces pointes permet à la fois d'observer la forme générale caractéristique de la pointe, mais aussi de vérifier la reproductibilité du procédé de fabrication. Sauf indication, toutes les images MEB présentées dans ce paragraphe sont réalisées avec des pointes AFM à base de silicium (Si) commercialisée par la société Olympus. La figure 3.8 illustre les caractéristiques "constructeur" des pointes utilisées pour la fabrication des sondes actives.

Les pointes AFM utilisées sont en réalité le plus souvent des pointes cassées au voisinage de leur extrémité. Elle ont déjà servi à réaliser des mesures de topographie.

3.5. Fabrication de la sonde

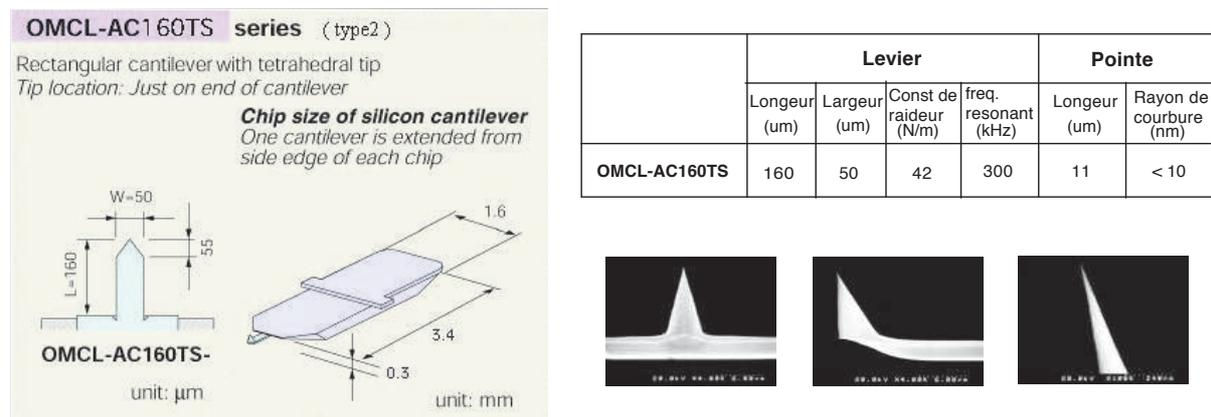


FIGURE 3.8 – Caractéristiques des pointes AFM commercialisées par la société Olympus, utilisées pour la fabrication des sondes. Les images électroniques montrent que le rayon de courbure du bout de la pointe est très petit, inférieur à la dizaine de nanomètres.

Le méplat ainsi formé favorise le contact de la nanoparticule à la pointe AFM lors du collage. Dans notre cas, c'est plutôt un avantage, puisque nous voulons fonctionnaliser ces pointes par des particules d'or de tailles variant entre 80 et 100 nm, d'où la nécessité d'avoir des pointes AFM avec un plus grand rayon de courbure pour éviter que la particule ne remonte par capillarité lors de collage.

3.5.2 Nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont issues d'une solution commerciale provenant de chez BBI (British Biocell International) corporation (la même que pour les expériences décrites au chapitre 2). On rappelle que ces nanoparticules d'or sont synthétisées par voie chimique en faisant croître en solution des nanoparticules jusqu'à une taille moyenne déterminée. Les nanoparticules d'or que nous utiliserons pour la fonctionnalisation, sont de forme sphérique et de diamètre entre 80 et 100 nm.

La solution de nanoparticules d'or est déposée à l'aide d'une tournette sur un substrat de verre préalablement silanisé afin d'obtenir une dispersion homogène et monodispersée de nanoparticules. Les échantillons sont préparés par nos collaborateurs de l'Ecole Polytechnique (Thierry Gacoin, Sandrine Perruchas, Géraldine Dantelle). La figure 3.9 présente un balayage topographique d'une zone de l'échantillon ainsi qu'une coupe de profil d'une nanoparticule d'or de taille de 85 nm.

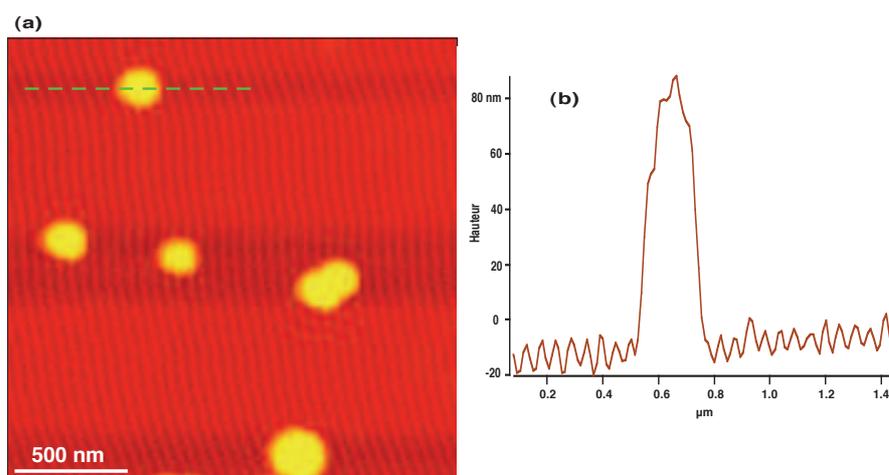


FIGURE 3.9 – (a) Image topographique d'une zone de l'échantillon de dimension $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ comportant des nanoparticules d'or sphériques isolées d'une taille moyenne de 100 nm. Ces particules serviront pour la fonctionnalisation au bout de la pointe AFM. (b) Profil d'une nanoparticule donnant une hauteur, de 85 nm. La mesure donne une largeur de la particule qui vaut 220 nm, cette mesure est entaché par une erreur car la valeur donnée est la convolution de bout de la pointe avec la taille de la particule.

3.5.3 Fonctionnalisation de la pointe AFM : par collage

Ici nous exposons la technique permettant de coller une nanoparticule d'or au bout d'une pointe AFM, ceci au moyen d'une colle réticulable sous lumière ultraviolette. Ce type de colle est utilisé pour assembler des composants optoélectroniques en électronique. Visqueuse, elle durcit rapidement lorsque l'on irradie avec une lampe UV ($\lambda=325 \text{ nm}$). La fonctionnalisation de la pointe par collage s'effectue en plusieurs étapes :

(i) Tout d'abord la pointe AFM est mise en place au dessus d'une lame de verre sur laquelle une fine couche de colle réticulable a été grossièrement déposée. Nous utilisons ici la NOA 68. Ensuite, la pointe de l'AFM est amenée au contact de la surface de la colle. Afin de n'avoir qu'une très faible quantité de colle au bout de la pointe, cette étape est pilotée par le logiciel de commande de l'AFM. Ceci permet de contrôler la profondeur de pénétration de la pointe dans la colle, d'où le contrôle de la quantité de la colle adhérente au bout de la pointe. Une trop grande quantité de colle perturbe fortement le fonctionnement de l'AFM, ce qui s'avère gênant pour la suite. Une faible irradiation avec la lampe UV est ensuite effectuée. Cette étape de pré-irradiation de la colle permet de rendre la colle moins visqueuse. Durant toute cette étape la pointe AFM est en mode "contact" avec la colle.

(ii) Ensuite, la lame de verre avec la colle est remplacée par une lame de verre sur laquelle un dépôt de nanoparticules d'or a été réalisé. Puis un balayage topographique en mode "tapping" d'une zone de l'échantillon est effectué grâce à l'AFM, montrant

3.5. Fabrication de la sonde

les nanoparticules isolées.

(iii) L'étape suivante consiste à sélectionner une nanoparticule d'or unique bien isolée. La pointe est alors amenée exactement au dessus de la particule. A l'aide du programme de pilotage de l'AFM, on approche progressivement la pointe de la particule jusqu'au contact. La dernière étape consiste à irradier la pointe AFM sous lumière UV afin de faire durcir la colle. La durée d'irradiation est de l'ordre de 5 minutes. La pointe est ensuite éloignée à quelques microns de la surface de l'échantillon. La figure 3.10 présente les différentes étapes du collage de la nanoparticule. Le mode "contact" a été utilisé tout au long de cette étape.

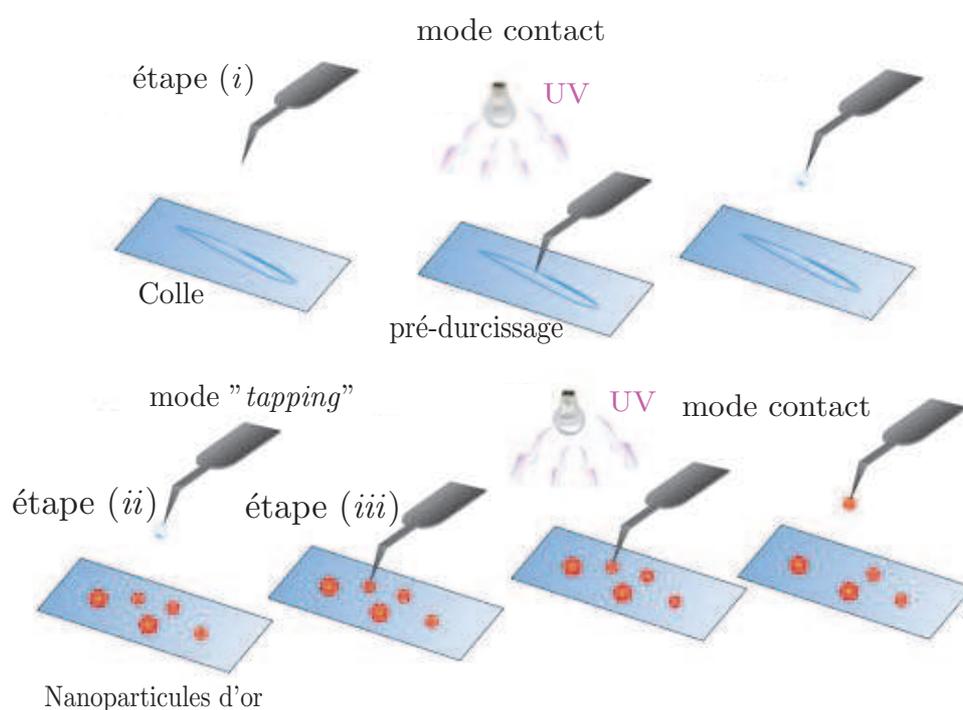


FIGURE 3.10 – Illustration des différentes étapes de fonctionnalisation de la pointe AFM par une nanoparticule d'or de taille de 100 nm. La colle utilisée pour accrocher la particule est la NOA 68. C'est une colle visqueuse et réticulable après une courte exposition à un éclairage UV ($\lambda = 325\text{nm}$).

Une dernière manipulation consiste à réaliser un nouveau balayage topographique de la même zone, afin de déterminer si la particule d'or sélectionnée a bien disparu de la surface de l'échantillon. Les images topographiques présentées sur la figure 3.11 illustre la disparition d'une particule d'or entre les images réalisées avant (figure 3.11 (a)) et après (figure 3.11 (b)) le collage.

Cependant il est possible que la nanoparticule d'or remonte le long de la pointe AFM lors du collage (ce que nous avons observé lors de nos premiers essais sous le protocole ci-dessus). Pour être sûr que la bille d'or est collée au bout de la pointe, on effectue une image par microscopie électronique MEB des sondes réalisées. Cette

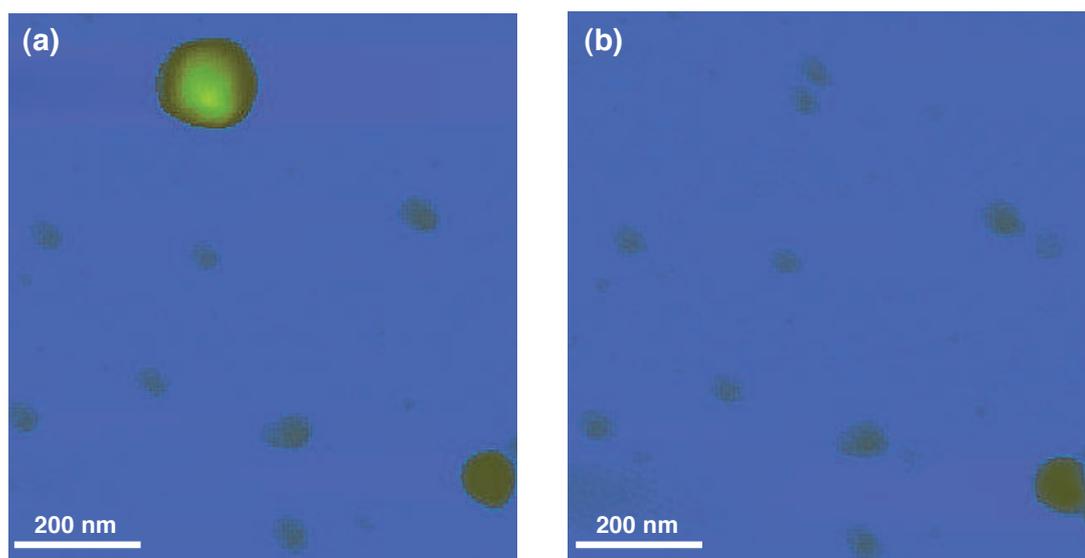


FIGURE 3.11 – Zone de l'échantillon : (a) image topographique de l'échantillon comportant des nanoparticules d'or de taille 100 nm avant collage. La forme triangulaire des particules est due à la forme de la pointe (cassée) avec la colle qui se trouve à son apex. (b) la même zone de l'échantillon après collage. La forme des particules devient plutôt circulaire après que la particule d'or a été attachée au bout de la pointe.

partie a été effectuée en collaboration avec Yannick De Wilde à l'ESPCI. Comme nous pouvions le supposer et comme le confirme le cliché MEB en mode électron rétrodiffusé de la figure 3.12, on peut constater une variation d'intensité de diffusion du signal émis au bout de la pointe de l'AFM, signe de la présence de la bille d'or. Cela est confirmé par un spectre de rayons X du bout de la pointe. Comme on le voit sur la figure 3.13, on obtient deux pics importants, le premier est celui de la silicium et correspondant à la pointe AFM elle-même et le second est celui de l'or. Ainsi nous avons mis en évidence la présence d'or au bout de la pointe, ce qui confirme notre technique de fonctionnalisation de la pointe par la particule d'or.

Cette méthode de collage permet de n'avoir qu'une seule nanoparticule d'or au bout de la pointe, qui est de plus bien positionnée à l'extrémité de la pointe AFM. Elle est de plus reproductible, comme le montre la figure 3.14 qui présente plusieurs clichés MEB (en mode électrons rétrodiffusés) des sondes actives obtenues par cette technique de collage. Sur les clichés MEB, on peut remarquer de plus que l'on observe non seulement la particule d'or, l'apex de la pointe, mais aussi une couche de colle. Si cette dernière n'émet pas de signal optique significatif en microscopie GSH, elle n'est en principe pas gênante de ce point de vue. Néanmoins, une petite couche de colle modifie l'état de surface de la bille d'or. Elle peut donc limiter la distance à laquelle on peut approcher la nanoparticule de KTP et donc la résolution spatiale de notre microscope, modifier la résonance plasmon de la bille et le champ associé, etc..., il est donc préférable que cette couche de colle soit la plus fine possible.

Nous avons ainsi mis en oeuvre une technique de fabrication d'une pointe AFM

3.5. Fabrication de la sonde

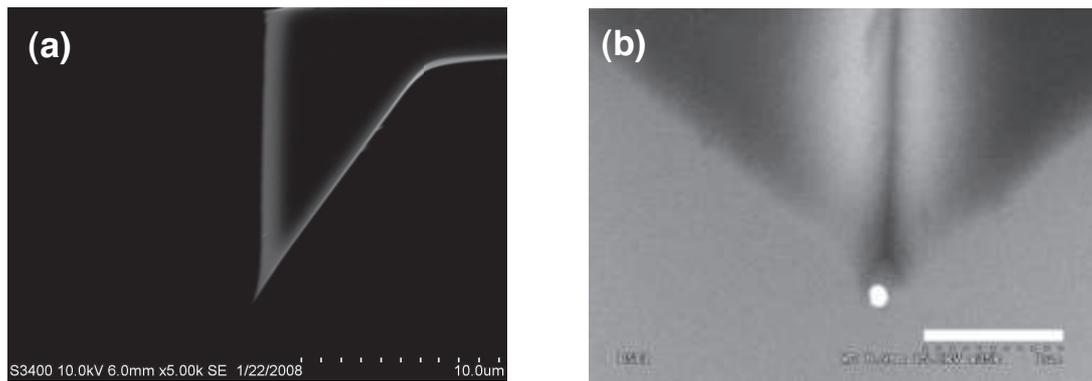


FIGURE 3.12 – Clichés MEB des pointes AFM : (a) Image électronique d'une pointe AFM avant collage réalisée avant collage. (b) Image électronique (en mode électrons rétrodiffusés) d'une pointe AFM après collage. On observe clairement une variation d'intensité de diffusion du signal émis par la particule d'or au bout de la pointe par rapport à la pointe elle-même en silicium.

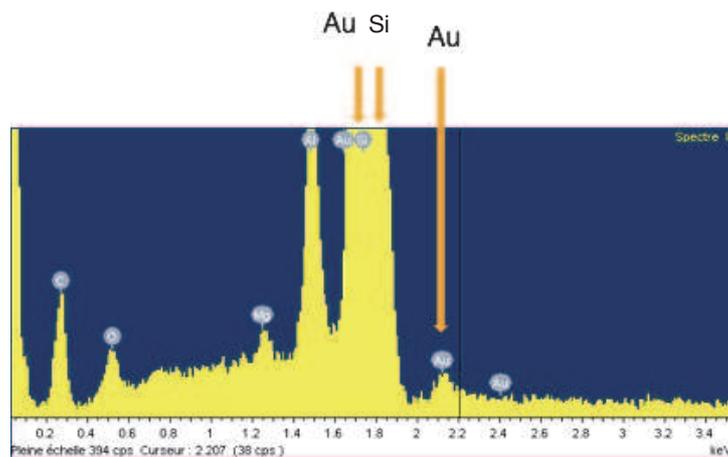


FIGURE 3.13 – Spectre de rayonnement X de la pointe AFM fonctionnalisée, montrant une forte intensité du pic du silicium dû à la pointe AFM, et des pics associés à l'or de la particule attachée au bout de la pointe. Les autres pics correspondent vraisemblablement au polymère qui forme la colle.

fonctionnalisée par méthode de collage. Cette méthode est efficace et permet de déplacer la nanoparticule au bout de la pointe avec une très bonne reproductibilité. La prochaine étape consiste maintenant à utiliser cette pointe fonctionnalisée sur des échantillons de tests pour des expériences de nano-optique.

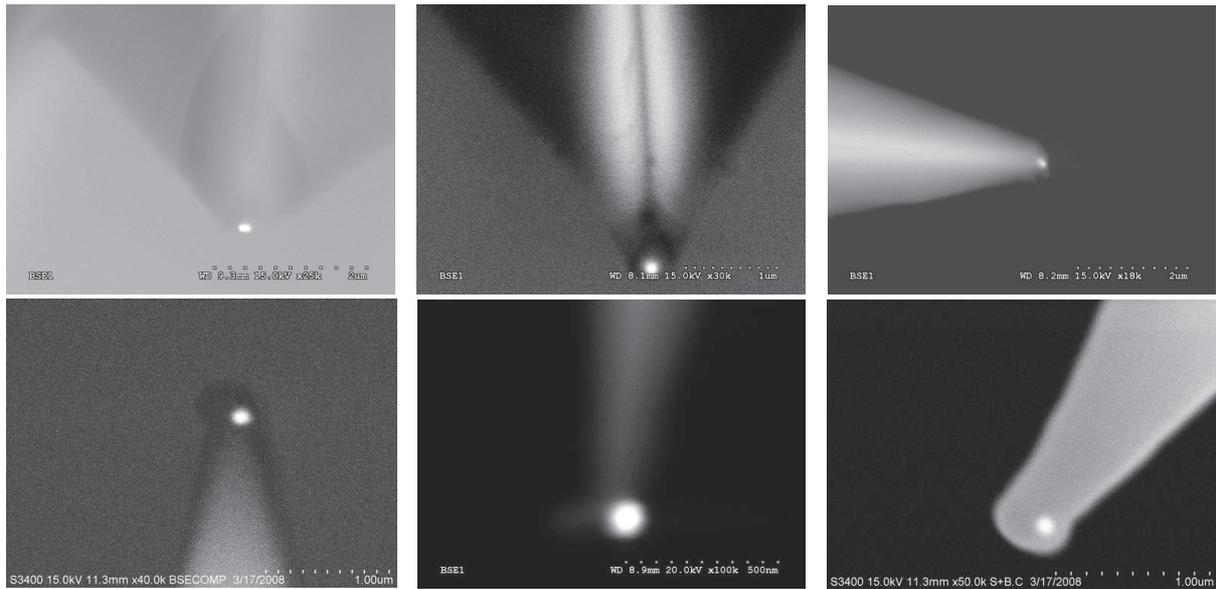


FIGURE 3.14 – Clichés MEB de différentes pointes fonctionnalisées par une nanoparticule d'or fabriquée par méthode de collage. Ils montrent tous une variation d'intensité de diffusion du signal émis au bout de la pointe de l'AFM, dû à la présence de la particule d'or et relié à la variation de densité de matière entre l'or et le Silicium. La taille des particules au bout de la pointe est de l'ordre de 100 nm.

3.6 Lecture d'un champ électromagnétique au voisinage d'une sphère métallique

On rappelle que la configuration du montage est la suivante : L'échantillon composé des nanocristaux de KTP synthétisé via la technique de la société Cristal Laser (cf Chapitre 1) est placé dans le microscope confocal, et la pointe fonctionnalisée quant à elle est placée sur la tête de l'AFM, elle même placée au dessus de l'échantillon. Une des difficultés réside dans l'alignement de la pointe fonctionnalisée avec le faisceau et aussi avec la sonde (KTP). La procédure d'alignement de la pointe avec le faisceau laser est la même que celle utilisée dans le Chapitre 2. En résumé, on aligne grossièrement la pointe et le faisceau. Ensuite en déplaçant le faisceau laser à l'aide du logiciel de pilotage contrôlant le miroir de scan, on positionne finement le centre du faisceau laser sur la pointe. On obtient alors un alignement avec une précision < 20 nm. La procédure d'alignement terminée, on balaye l'échantillon afin de trouver un nanocristal de KTP qui constituera notre sonde de champ. La figure 3.15 schématise le fonctionnement de la sonde. Le faisceau incident femtoseconde éclaire la nanobille fixée au bout de la pointe AFM. Celle-ci est éventuellement le lieu d'une exaltation de champ qui prédomine localement le champ incident. La nanoparticule de KTP est alors soumise à ce champ à ω et rayonne un champ de seconde harmonique (2ω). Celui-ci est collecté par l'objectif en "réflexion", puis redirigé vers les photodiodes à avalanche en mode de comptage de photon.

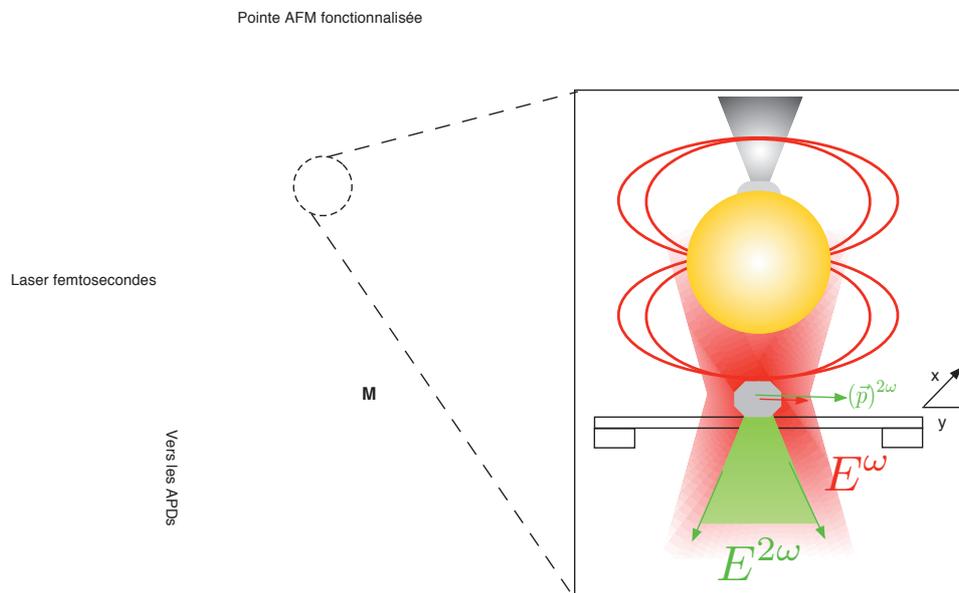


FIGURE 3.15 – Schéma de la configuration du montage présentant la pointe fonctionnalisée, les nanocristaux de KTP et le microscope confocal

Pour utiliser les nanocristaux de KTP comme sonde, il faut d'abord les caractériser. On a donc effectué un balayage topographique et optique sans la présence de la pointe

de l'échantillon. Rappelons que l'utilisation d'échantillons structurés à grilles numérotées nous permet dans une seconde étape de retrouver ces mêmes nanocristaux avec la pointe AFM fonctionnalisées. La figure 3.16 montre une image topographique d'une zone de l'échantillon ainsi qu'une image optique de la même zone acquise respectivement avec le microscope AFM et le microscope GSH. On constate que les nanocristaux observés sur l'image AFM paraissent avoir des dimensions un peu plus grande que leurs hauteurs latérales. Ceci est dû à la convolution de la taille de l'apex de la pointe avec la vraie taille transverse d'un nanocristal. Dans cette configuration, la taille de l'apex correspond à la taille de la particule d'or qui est accrochée au bout de la pointe, c'est-à-dire de l'ordre de 100 nm. On remarque que peu de particules présentes sur le balayage topographique émettent de la GSH, ceci parce que l'état de la surface est pollué par des résidus de polymères à l'issue de l'étape de gravure par RIE (Reaction Ion Etching) nécessaire à la structuration de l'échantillon. Le signal GSH généré par les nanoparticules est stable sous une puissance moyenne d'excitation de 5 mW.

FIGURE 3.16 – Caractérisation GSH préliminaire de l'échantillon de KTP. Image topographique (a) et optique GSH ($P_{exc}=5mW$). (b) de nanocristaux de KTP avec la pointe non approchée. La taille des nanocristaux varie entre 50 et 100 nm. L'état de la surface est pollué par des résidus de polymère à l'issue de la gravure par RIE (Reaction Ion Etching) utilisée pour structurer l'échantillon. Seuls les nanocristaux avec une taille supérieure à 60 nm émettent un signal GSH.

Nous approchons alors la pointe fonctionnalisée de la surface. La pointe est mise en oscillation correspondant au mode "tapping" de l'AFM. La pointe rase la surface, la distance de consigne étant de l'ordre de 1 nm. Le faisceau et la pointe ne se déplacent pas en x et y, seul l'échantillon est en mouvement grâce aux cales piézo-électriques (cf figure 3.15). L'image GSH obtenue par balayage est montrée sur la figure 3.17, la pointe fonctionnalisée est au quasi-contact avec l'échantillon, la puissance moyenne d'excitation est la même pour le balayage sans la pointe, $P=5mW$.

FIGURE 3.17 – Image optique de la même zone de l'échantillon que sur la figure 3.16 lorsque la pointe fonctionnalisée est approchée de l'échantillon avec les nanocristaux de KTP. La puissance moyenne d'excitation est de 5 mW. Le fond a augmenté à cause de la fluorescence de la particule d'or au bout de la pointe excitée par le faisceau laser.

L'image GSH est nettement différente de celle obtenue sans pointe AFM fonctionnalisée. On constate en effet que les taches qui correspondent au signal GSH sur la même zone ont une forme différentes.

La figure 3.17 présente une image optique enregistrée lorsque la pointe fonctionnalisée est au quasi-contact avec l'échantillon. La puissance moyenne d'excitation est la même utilisé pour le balayage sans la pointe, $P = 5$ mW. L'image permet de constater quelques effets par rapport aux résultats précédent.

- Le premier concerne l'amélioration de la résolution spatiales dans l'image GSH de nanoparticules. Nous reviendrons sur cet effet plus en détail dans le prochain paragraphe.
- Le second point concerne l'augmentation du signal de fond. Ceci est attendu, puisque sur l'ancien fond on ajoute le signal qui vient de la particule d'or qui est au bout de la pointe. Ce signal est la fluorescence de la particule lorsqu'elle est excitée à $\lambda = 987$ nm avec un laser femtoseconde et qui se superpose à la fenêtre de détection du signal (GSH).
- On remarque ensuite des points noirs sur l'image. Ils correspondent à des petites particules que l'on observe clairement sur l'image topographique. Ces particules

agissent comme des écrans pour le faisceau d'excitation. La particule d'or est alors moins excitée par le laser, donc elle émet moins de fluorescence aux endroits où se trouvent ces particules.

- Les nanocristaux qui émettent de la GSH voient leur signal augmenté. En effet, le signal de GSH est augmenté d'un facteur 1,7, passant de 220 kcoups/s à 370 kcoups/s pour la particule marquée "*" sur la figure 3.17. La nanoparticule d'or semble agir comme une nano-antenne qui, par son rayonnement électromagnétique, exalte la GSH des nanocristaux de KTP.
- Le dernier effet concerne la forme des spots de GSH sur le balayage. Nous observons en effet un signal GSH formé de deux spots au lieu d'un seul. La figure 3.18 montre un zoom de l'image de GSH du nanocristal entouré sur la figure 3.17 avant et après approche de pointe.

On pense que ce dédoublement est du à la forme du champ autour de la nanoparticule d'or, à cause de la forte focalisation du faisceau laser, un champ évanescent se crée à la surface et crée un champ inhomogène dans la forme de deux lobes. Lorsque l'on approche la particule d'or du nanocristal de KTP, la nanoparticule de KTP relie le champ inhomogène. De fait, on s'attend bien à ce que le nanocristal de KTP agisse comme une sonde capable de détecter une variation du champ diffusé par des nanostructures.

FIGURE 3.18 – Images optiques lorsque la pointe est approché ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$) de l'émission du nanocristal de KTP entouré sur la figure 3.17, pour une puissance moyenne excitatrice égale à 5 mW. (a) Image optique sans la pointe fonctionnalisée ainsi que le profil du signal GSH émis. (b) Image optique avec la pointe approchée au-dessus du cristal, avec le profil du signal GSH émis. Le signal GSH est amplifié par un facteur de 1,7 passant ici de 42 kcp/s à 71 kcp/s.

En principe, on s'attendrait à observer deux taches symétriques. Dans notre cas la dissymétrie vient du fait que le nanocristal de KTP est incliné par rapport au plan de l'échantillon, donc son axe c (celui qui porte le plus grand coefficient non-linéaire χ_{222} est mieux aligné avec le champ excitateur d'un côté que de l'autre de la nanobille d'or. Dans ces conditions, notons encore que le KTP en tant que sonde affiche des excellentes propriétés optiques (stabilité, efficacité du signal émis, sensibilité,...). Pour espérer obtenir une cartographie plus nette et plus complète du champ électro-

3.6. Lecture d'un champ électromagnétique au voisinage d'une sphère métallique

magnétique autour d'une nanostructure, il est évident qu'il faut utiliser de plus petites sondes. Grâce au savoir faire acquis concernant la synthèse de nanocristaux de KTP (cf Chapitre 1) et les améliorations effectuées de notre montage pour augmenter l'efficacité de collection de la GSH des KTP, on espère dans un avenir très proche pouvoir cartographier le champ électromagnétique d'une nanostructure avec une résolution bien meilleure. Ainsi on pourrait franchir un pas dans la compréhension des phénomènes optiques non-linéaires mais aussi linéaires à des échelles nanométriques.

3.7 Amélioration de la résolution

Un des avantages d'une sonde active utilisant sur un nano-émetteur est l'amélioration de la résolution spatiale par rapport à une excitation directe à travers un objectif de microscope. En effet, comme nous l'avons mentionné plus haut, la résolution optique est intrinsèquement limitée par la taille de la nanosource au bout de la pointe. Plus la taille de la nanosource est petite, meilleure est la résolution. Notons que, avec la GSH d'une pointe AFM simplement métallisée nous aurons sans doute eu une meilleure résolution. Ce n'était pas notre but premier ici (le notre est d'obtenir une sonde active afin de cartographier un champ électromagnétique). Au cours des expériences effectuées dans la configuration où la pointe fonctionnalisée par la particule d'or est approchée de la sonde constituée d'un nanocristal de KTP déposé sur une lamelle de verre, nous avons observé que la résolution spatiale sur les images optiques GSH a été nettement améliorée après que la pointe a été approchée.

En effet, si l'on considère la particule marquée "*" sur la figure 3.17, on remarque que le spot correspondant à l'émission GSH du nanocristal de KTP montre une plus grande résolution spatiale ou (semble montrer des détails plus fins) lorsque la pointe est approchée. La figure 3.19 présente un scan plus serré sur cette particule "*", associé au profil des spots GSH selon la ligne en pointillés, avec (b) et (a) sans la pointe.

FIGURE 3.19 – Images optiques GSH de la particule marquée "*" sur la figure 3.17, de taille $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. (a) Sans la pointe fonctionnalisée et profil du signal selon la ligne verte en pointillées. (b) Avec la pointe fonctionnalisée et profil du signal selon la ligne verte en pointillées. La puissance moyenne d'excitation est de 5 mW.

Il est possible d'avoir une première idée sur le gain en résolution spatiale obtenu entre les deux configurations par la simple mesure de la distance entre le minimum et le maximum du profil du signal de chaque configuration. En effet, la taille du spot sur la figure 3.19 (a) est de $1\mu\text{m}$, ce qui veut dire qu'il s'agit probablement de deux (ou trois) nanocristaux de KTP séparés d'une distance inférieure à la limite de résolution optique standard, ici de 300 nm. Lorsque la pointe fonctionnalisée est approchée, on remarque qu'on arrive clairement à résoudre deux taches au signal de GSH correspondante probablement à deux nanocristaux de KTP. La résolution spatiale est donc au moins de 230 nm, qui correspond à la distance qui sépare les deux pics maximum

3.7. Amélioration de la résolution

du profil du signal.

Ces expériences ont montré qu'il était possible d'obtenir une amélioration sensible de la résolution spatiale en microscopie optique grâce une pointe fonctionnalisée. Dans l'objectif de diminuer la taille de la particule diffusante au bout de la pointe, On espère bien sûr améliorer encore la résolution spatiale en diminuant la taille de la particule diffusante au bout de la pointe AFM.

3.8 Conclusion

L'objet de ce travail dans ce Chapitre, a été de réaliser des sonde actives pour le champ proche utilisant des non-linéaires émettant un signal localisé de génération de seconde harmonique. L'étude effectuée a donné des résultats préliminaires. Dans la configuration présentée où la pointe AFM est fonctionnalisée par une nanobille d'or et la sonde quant à elle constituée d'un nanocristal de KTP sur une lame de verre, nous avons pu imager le champ électromagnétique diffusé par une nanostructure ici une nanobille d'or et nous avons pu descendre en dessous de la limite de résolution standard.

Compte tenu de la difficulté de la réalisation de la première configuration nous avons aussi préféré débiter par la seconde, ce qui constitue une preuve de principe de cette nouvelle microscopie non-linéaire utilisant un nanocristal de KTP unique.

Nous avons donc fonctionnalisé une pointe AFM avec une nanoparticule d'or sphérique d'une taille de 100 nm. Puis nous avons approché cette structure d'une nanoparticule de KTP. Connaissant les caractéristiques du nanocristal de KTP (orientation, signal, taille), nous avons réussi à imager le champ diffusé par une nanobille d'or au bout de la pointe en détectant le champ GSH rayonné par le nanosonde de KTP.

Avec la même pointe fonctionnalisée, nous avons réussi à distinguer deux nanocristaux séparés d'une distance de 230 nm inférieure à la limite de résolution. Il faut toutefois prendre en considération le fait que les résultats présentés ici sont préliminaires et ils sont susceptibles de nombreuses de modifications afin des les améliorer. Il reste encore beaucoup d'expérience encore à réaliser avec la configuration existante. Exemple, l'analyse en polarisation permettant de montrer le caractère vectoriel de cette nanosonde non-linéaire. La seconde amélioration réside dans le fait qu'il faut utiliser des nanocristaux de KTP plus petits en taille < 30 nm. Ceci permettra d'obtenir une cartographie du champ électromagnétique plus détaillée sur une nanostructure telle qu'une nanobille d'or, et d'avoir une particule plus petite apportera une résolution spatiale plus nette.

D'autre part, on envisage de trouver une méthode qui fonctionne pour réaliser des sondes à base des nanocristaux non-linéaire (KTP). Lorsque nous pouvions attacher le nanocristal de KTP proprement au bout de la pointe, nous obtiendrons une sonde pleinement opérationnelle et utilisable pour différents échantillons (cf figure 3.20).

En parallèle, nous avons commencer à développer des nouvelle sondes utilisant la luminescence de centres colorés de nanodiamants. En effet, dans la perspective de fabriquer des sources de photons uniques manipulables et aussi de fabriquer des magnétomètres à l'échelle nanométrique, les particules de diamant présentent des propriétés optique intéressantes. Les diamants présentent à l'état naturel des défauts dans leur maille cristalline : les centres colorés et notamment le centre NV composé d'un atome d'azote (N) et d'une lacune (V). Ce défaut se comporte comme une molécule artificielle. Un point intéressant est que lorsqu'on a seulement un défaut dans la particule on parle d'un centre unique, on parle d'une source de photon unique. Cette propriété est au coeur de plusieurs domaines de la physique telle que l'optique fondamentale, l'optique quantique ou encore la cryptographie quantique.

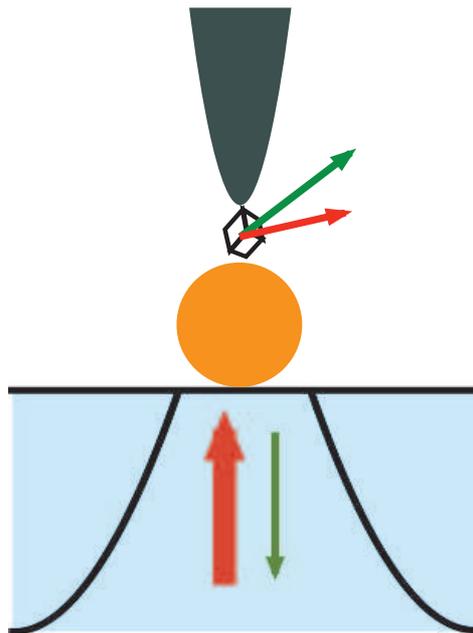


FIGURE 3.20 – Configuration d'une sonde vectorielle de champ électromagnétique utilisant in nanocrystal non-linéaire.

L'autre propriété principale des centres colorés dans le diamant repose sur l'existence d'un spin électronique de ces centres que l'on peut détecter optiquement. Il est donc possible de fabriquer d'une sonde de champ magnétique utilisant la résonance de spin d'un centre coloré NV dans un nanodiamant, attache à l'extrémité d'une pointe AFM, ceci par par exemple afin de sonder des nanostructures magnétiques. Ce travail au quel j'ai participé est déjà bien avancé. Il n'a pas été présenté dans ce manuscrit mais fait l'objet de la thèse de Loïc Rondin.

Conclusion générale et perspectives

L'idée d'utiliser les nanoparticules de KTP comme sondes vectorielles de champ électromagnétique nous a amené à réaliser une étude détaillée du rayonnement optique de nanoparticules de KTP uniques.

En premier lieu nous avons étudié optiquement et topographiquement des nanoparticules de KTP isolées, issues de deux techniques de synthèses différentes. En effet, nous avons observé ces nanoparticules sous microscopie de génération de seconde harmonique et analysé leur rayonnement spectralement, en polarisation et en variant les paramètres d'excitation. Des mesures topographiques de ces nanoparticules ont également été réalisées par microscopie AFM, donnant la taille et la forme de chaque nanoparticule.

Dans un second temps, nous avons réussi à fabriquer des sondes bimodales ayant des propriétés de GSH ainsi que des propriétés de luminescence. Ces nouvelles sondes permettent d'utiliser la microscopie confocale en régime d'excitation continue pour la détection de la luminescence, mais aussi en microscopie non-linéaire GSH. De façon plus fondamentale, ces nouvelles sondes actives pourraient permettre d'obtenir un signal de luminescence à partir de l'ion Europium incorporé dans le cristal de KTP mais via une excitation due au champ local de génération de seconde harmonique créée par la matrice de KTP. Une telle voie d'excitation de la luminescence serait tout à fait originale.

Nous avons mis en évidence une autre source originale de photons à l'échelle sub-longueur d'onde. En effet, une nanostructure formée d'un dimère d'or, sous excitation laser femtoseconde, émet efficacement un signal de GSH, avec un rapport signal-sur-bruit élevé ainsi qu'une photostabilité remarquable pendant une durée de temps d'acquisition très longue. L'analyse du rayonnement émis par une telle nanostructure a permis de démontrer que l'émission est plus efficace lorsque la polarisation d'excitation est le long de l'axe du dimère d'or, et que ce rayonnement n'était pas purement dipolaire, mais résultait d'un mélange de rayonnement dipolaire et quadrupolaire. Aussi nous avons démontré que le signal GSH généré dépend critiqueusement de la distance qui sépare les deux nanosphères d'or ainsi que de taille des deux nanobilles formant le dimère.

Par la suite, une tentative d'utiliser les nanocristaux de KTP comme sonde vectorielle pour le champ électromagnétique a été réalisée. Ici nous voulions "lire" le champ diffusé par une nanoparticule d'or. Pour cela, nous avons fonctionnalisé une nanoparticule d'or à l'extrémité d'une pointe AFM grâce à une colle réticulable à l'UV.

Ensuite, à l'aide de l'AFM, la nanoparticule d'or est approchée d'un nanocristal de KTP. Ce dernier, au voisinage de la nanoparticule d'or, sonde le champ électromagnétique qui l'entoure. Des résultats préliminaires et encourageants ont été obtenus.

Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives. Tout d'abord il est tout à fait envisageable d'utiliser la petite taille d'un nanoKTP et la capacité de déterminer son orientation pour en faire des marqueurs orientationnels en physique ou bien même dans les milieux biologiques. Les nanoKTP peut être associé à d'autres nanoobjets, par exemple on peut l'inclure dans d'une coque métallique pour en faire une structure type "core-shell". Une telle étude a récemment été menée sur des nanoparticule de BaTiO₃ avec une coquille d'or et a montré des propriétés d'exaltation remarquable de la GSH émise [1]. Des applications nécessitent bien sûr de rendre les nanocristaux de KTP "biocompatible", en fonctionnalisant spécifiquement leur surface. Quant au caractère bimodal des nanoparticules hybride (KTP dopé à l'Europium), il serait très intéressant d'exciter la fluorescence de l'Europium directement à partir de la GSH de la matrice de KTP qui l'entoure.

Quant aux nouvelles microscopies fondée sur l'utilisation d'une pointe AFM fonctionnalisée, si l'on fonctionnalise l'extrémité d'une pointe AFM avec un dimère d'or, on pourra obtenir une nanosource maniable et contrôlable conduisant à une nouvelle microscopie de champ proche à balayage. On pourra ainsi espérer exciter des nanoparticules localement, des nanoparticules de diamant ou encore des puits quantique, etc... Une telle microscopie a déjà été montré par Novotny [2] pour le mélange à quatre ondes mais pas pour la GSH semble-t-il. Une autre application possible consiste à coincer un nanoémetteur fluorescent ou luminescent dans l'interstice entre les deux nanosphères d'or du dimère, une telle expérience a été par Benson [3], afin d'étudier et de modifier par exemple le temps de vie des ces émetteurs ou encore d'augmenter l'efficacité de la fluorescence du nanoémetteur.

Suite aux études menées sur l'imagerie de la distribution du champ électromagnétique diffusé par des nanostructures telles qu'une bille d'or, pour améliorer la sensibilité de nos mesures et fournir des renseignements supplémentaires sur la distribution de champ électromagnétique, il serait intéressant d'utiliser des nanoparticules de KTP de plus petite taille (< 30nm), ce qui permettrait d'imager le champ avec une meilleure résolution spatiale. La fonctionnalisation des pointes par des nanocristaux de KTP de petites tailles constitue donc l'étape suivante et au vu de nos résultats préliminaires, une sonde optique en champ proche utilisant des nanocristaux non-linéaires a un avenir prometteur. Avec sa réponse nonlinéaire tensorielle et ses coefficients non-linéaires bien connus, le nanoKTP attaché à une pointe AFM, associé à l'imagerie défocalisée, permettra de réaliser des sondes de champ proche non seulement en intensité mais aussi en polarisation tridimensionnelle. Une telle microscopie devrait avoir de nombreuses applications pour l'étude optique d'un grand nombre microstructures, notamment plasmonique.

Pour compléter les résultats obtenus tout au long de cette thèse, il s'est avéré que les calculs théoriques des réponses optiques des nano-objets étudiés doivent être plus

3.8. Conclusion

développés plus encore pour rendre compte des conditions réelles des mesures. Par exemple, dans le cas des dimères d'or, il serait intéressant de prendre en compte la forme "exacte" de nanoparticules (des nanoparticules facettées). De même une analyse de l'interaction de la sonde KTP avec le champ électromagnétique diffusé autour des nanostructures sondées (nanobilles d'or) est maintenant nécessaire.

Bibliographie

- [1] F. Ahmed, R.F. Belt, and G. Gashurov. Infrared study of KTiOPO_4 single crystals hydrothermally grown in H_2O and D_2O solutions. Journal of Applied Physics, 60(2) :839–841, 1986. 21
- [2] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétygny. Les nouvelles microscopies : À la découverte du nanomonde.(Coll. Échelles). 2006.
- [3] L. Aigouy, Y. De Wilde, and M. Mortier. Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe. Applied Physics Letters, 83 :147, 2003. 110
- [4] L. Aigouy, Y. De Wilde, M. Mortier, J. Giérak, and E. Bourhis. Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth-doped glass-particle-based tips for near-field optical imaging applications. Applied optics, 43(19) :3829–3837, 2004. 110
- [5] M.T. Anderson, M.L.F. Phillips, M.B. Sinclair, and G.D. Stucky. Synthesis of Transition-Metal-Doped KTiOPO_4 and Lanthanide-Doped RbTiOAsO_4 Iso-morphs That Absorb Visible Light. Chem. Mater, 8(1) :248–256, 1996. 21
- [6] EA Ash and G. Nicholls. Super-resolution aperture scanning microscope. Nature Publishing Group, 1972. 107
- [7] Tolga Atay, Jung-Hoon Song, and Arto V. Nurmikko. Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs : From dipole-dipole interaction to conductively coupled regime. Nano Letters, 4 :1627–1631, (2004). 56, 70
- [8] R. Bachelot, F. H'Dhili, D. Barchiesi, G. Lerondel, R. Fikri, P. Royer, N. Landraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lampel, et al. Apertureless near-field optical microscopy : A study of the local tip field enhancement using photosensitive azobenzene-containing films. Journal of Applied Physics, 94 :2060, 2003. 110
- [9] G. Balasubramanian, IY Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P.R. Hemmer, A. Krueger, et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions. Nature, 455(7213) :648–651, 2008.
- [10] W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. Nature, 424(6950) :824–830, 2003.
- [11] I. Barsegova, A. Lewis, A. Khatchaturiants, A. Manevitch, A. Ignatov, N. Axelrod, and C. Sukenik. Controlled fabrication of silver or gold nanoparticle near-field optical atomic force probes : Enhancement of second-harmonic generation. Applied Physics Letters, 81 :3461, 2002.

- [12] A. Benedetti, M. Centini, C. Sibia, and M. Bertolotti. Engineering the second harmonic generation pattern from coupled gold nanowires. Journal of the Optical Society of America B, 27(3) :408–416, 2010. 56, 98
- [13] T. Benyattou, M. Martin, R. Orobtcouk, A. Talneau, A. Berrier, M. Mulot, and S. Anand. Optical Bloch Waves Studied by Near Optical Field Microscopy. Journal of the Korean Physical Society, 47 :S72–S75, 2005. 110
- [14] David J. Bergman and Mark I. Stockman. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation : Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. Phys. Rev. Lett., 90(2) :027402, Jan 2003.
- [15] B. Bertussi, J.Y. Natoli, M. Commandré, J.L. Rullier, F. Bonneau, P. Combis, and P. Bouchut. Photothermal investigation of the laser-induced modification of a single gold nano-particle in a silica film. Optics communications, 254(4-6) :299–309, 2005. 83
- [16] E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis. Collection mode near-field scanning optical microscopy. Applied Physics Letters, 51 :2088, 1987. 102
- [17] E. Betzig, JK Trautman, TD Harris, JS Weiner, and RL Kostelak. Breaking the diffraction barrier : optical microscopy on a nanometric scale. Science, 251(5000) :1468, 1991. 107
- [18] P. Bharadwaj, P. Anger, and L. Novotny. Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence. Nanotechnology, 18 :044017, 2007. 110
- [19] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. Physical Review Letters, 49(1) :57–61, 1982. 102
- [20] S.K. Biswas, A. Pathak, and P. Pramanik. Synthesis of nanocrystalline KTiOPO_4 powder by chemical method. Journal of the American Ceramic Society, 90(4) :1071–1076, 2007. 21, 35, 37, 38
- [21] M. Bohmer and J. Enderlein. Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. JOSA B, 20(3) :554–559, 2003. 32
- [22] C.F. Bohren and D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. 1983. 64
- [23] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J.P. Wolf. Polar Fe (IO 3) 3 nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. Applied Physics B : Lasers and Optics, 87(3) :399–403, 2007. 4
- [24] PF Bordui, JC Jacco, GM Loiacono, RA Stolzenberger, and JJ Zola. Growth of large single crystals of KTiOPO_4 (KTP) from high-temperature solution using heat pipe based furnace system. Journal of Crystal Growth, 84(3) :403–408, 1987. 21
- [25] P.F. Bordui and G.M. Loiacono. Process for crystal growth of KTiOPO_4 . sub. 4 from solution, August 2 1988. US Patent 4,761,202. 21
- [26] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, and L. Novotny. Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement. Physical review letters, 90(1) :13903, 2003.

- [27] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. 2003. [12](#), [13](#)
- [28] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, and A. Ibanez. In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy. *Physical review letters*, 92(20) :207401, 2004. [4](#)
- [29] Canfield Brian K, Kujala Sami, Jefimovs Konstantins, Svirko Yuri, Turunen Jari, and Kauranen Martti. A macroscopic formalism to describe the second-order nonlinear optical response of nanostructures. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, **278** :278, (2006). [56](#), [71](#)
- [30] X. BROKMANN, J.P. HERMIER, P. DESBIOLLES, and M. DAHAN. Des nano-sources de lumière pour l'optique et la biologie= Light nanosources for optics and biology. *Images de la physique*, pages 126–132, 2005.
- [31] V.L. Brudny, B.S. Mendoza, and W. Luis Mochan. Second-harmonic generation from spherical particles. *Physical Review B*, 62(16) :11152–11162, 2000. [56](#)
- [32] J Butet, J Duboisset, G Bachelier, I Russier-Antoine, E Benichou, C Jonin, and P.-F. Brevet. Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano Letters*, **10** (5) :1717–1721, (2010). [70](#), [71](#), [72](#), [89](#)
- [33] P.J. Campagnola and L.M. Loew. Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nature biotechnology*, 21(11) :1356–1360, 2003. [3](#)
- [34] B.K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen. Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers. *Nano Lett*, 7(5) :1251–1255, 2007. [4](#), [56](#)
- [35] J.J. Carvajal, V. Nikolov, R. Sole, J. Gavalda, J. Massons, M. Rico, C. Zaldo, M. Aguilo, and F. Diaz. Enhancement of the erbium concentration in RbTiOPO₄ by codoping with niobium. *Chem. Mater*, 12(10) :3171–3180, 2000. [45](#)
- [36] JJ Carvajal, R. Solé, J. Gavalda, J. Massons, P. Segonds, B. Boulanger, A. Brenier, G. Boulon, J. Zaccaro, M. Aguiló, et al. Spectroscopic and second harmonic generation properties of a new crystal : Yb-doped RbTiOPO₄. *Optical Materials*, 26(3) :313–317, 2004. [45](#)
- [37] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen. Surface-enhanced second-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, **46**(2) :145–148, Jan (1981).
- [38] N. Chevalier, MJ Nasse, JC Woehl, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, and S. Huant. CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 16 :613, 2005. [110](#)
- [39] D. Courjon and C. Bainier. *Le champ proche optique : Théorie et applications*. Springer, 2001.
- [40] A. Cuche, A. Drezet, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, F. Treussart, J.F. Roch, and S. Huant. Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Opt. Express*, 17 :19969–19980, 2009. [110](#)

- [41] J.I. Dadap, J. Shan, and T.F. Heinz. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material : small-particle limit. Journal of the Optical Society of America B, 21(7) :1328–1347, 2004. 70
- [42] M. Danckwerts and L. Novotny. Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles. Physical review letters, 98(2) :26104, 2007. 72, 95
- [43] Y. De Wilde and P.A. Lemoine. La Nano-Imagerie par Microscopie optique en Champ Proche Ed. Techniques Ingénieur, 2007. 104
- [44] W. Denk, J.H. Strickler, and W.W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. Science, 248(4951) :73, 1990. 3
- [45] J.P. Dupuy. Quand les technologies convergeront. La Découverte, 2004. 102
- [46] PA Franken, AE Hill, CW Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. Physical Review Letters, 7(4) :118–119, 1961. 3
- [47] H.G. Frey, S. Witt, K. Felderer, and R. Guckenberger. High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip. Physical review letters, 93(20) :200801, 2004. 110
- [48] Jeremy J. Baumberg Fumin Huang. Actively tuned plasmons on elastomerically driven au nanoparticle dimers. Nano Letters, 10 (5) :1787–1792, (2010). 56
- [49] J.M. Gerton, L.A. Wade, G.A. Lessard, Z. Ma, and S.R. Quake. Tip-enhanced fluorescence microscopy at 10 nanometer resolution. Physical review letters, 93(18) :180801, 2004. 107
- [50] D. Giaume. Nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium : fonctionnalisation et application comme sondes luminescentes pour la biologie. 2006. 44, 45
- [51] J. Grand, P.M. Adam, A.S. Grimault, A. Vial, M. Lamy de la Chapelle, J.L. Bijeon, S. Kostcheev, and P. Royer. Optical extinction spectroscopy of oblate, prolate and ellipsoid shaped gold nanoparticles : experiments and theory. Plasmonics, 1(2) :135–140, 2006. 65
- [52] T. Hanke, G. Krauss, D. Trautlein, B. Wild, R. Bratschitsch, and A. Leitenstorfer. Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses. Physical review letters, 103(25) :257404, 2009. 56
- [53] C.L. Hsieh, Y. Pu, R. Grange, and D. Psaltis. Second harmonic generation from nanocrystals under linearly and circularly polarized excitations. Optics Express, 18(11) :11917–11932, 2010. 4
- [54] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes. J. Phys. Chem. B, 109(27) :13214–13220, 2005. 82
- [55] J.C. Johnson, H. Yan, R.D. Schaller, P.B. Petersen, P. Yang, and R.J. Saykally. Near-field imaging of nonlinear optical mixing in single zinc oxide nanowires. Nano Letters, 2(4) :279–283, 2002. 4
- [56] T. Kalkbrenner, U. Håkanson, A. Schädle, S. Burger, C. Henkel, and V. Sandoghdar. Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna. Physical review letters, 95(20) :200801, 2005. 110

- [57] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment. The Journal of Physical Chemistry, **107** :668–677, (2002). [56](#)
- [58] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.P. Poizat, and V. Sandoghdar. Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field optical microscopy. Journal of Microscopy, 202(1) :2–6, 2001. [110](#)
- [59] S. Kim, J. Jin, Y.J. Kim, I.Y. Park, Y. Kim, and S.W. Kim. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. Nature, 453(7196) :757–760, 2008. [71](#)
- [60] B. Knoll and F. Keilmann. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. Optics communications, 182(4-6) :321–328, 2000.
- [61] R. Kopelman, K. Lieberman, A. Lewis, and W. Tan. Evanescent luminescence and nanometer-size light source. Journal of luminescence, 48 :871–875, 1991. [110](#)
- [62] R. Kopelman, W. Tan, and D. Birnbaum. Subwavelength spectroscopy, exciton supertips and mesoscopic light-matter interactions. Journal of luminescence, 58(1-6) :380–387, 1994. [110](#)
- [63] U. Kreibig and M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer Berlin, 1995. [62](#)
- [64] Sami Kujala, Brian K. Canfield, Martti Kauranen, Yuri Svirko, and Jari Turunen. Multipole interference in the second-harmonic optical radiation from gold nanoparticles. Phys. Rev. Lett., **98** :4, (2007). [56](#), [71](#)
- [65] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. Physical review letters, 97(1) :17402, 2006. [110](#)
- [66] M Lahmani, C Dupas, and P Houdy. Les nanosciences : nanotechnologies et nanophysique. Éditions Belin, pages 134 – 136, 2004.
- [67] B. Lamprecht, A. Leitner, and FR Aussenegg. SHG studies of plasmon dephasing in nanoparticles. Applied Physics B : Lasers and Optics, 68(3) :419–423, 1999. [70](#)
- [68] L. Le Xuan, S. Brasselet, F. Treussart, J.F. Roch, F. Marquier, D. Chauvat, S. Perruchas, C. Tard, and T. Gacoin. Balanced homodyne detection of second-harmonic generation from isolated subwavelength emitters. Applied Physics Letters, 89 :121118, 2006.
- [69] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, and J.F. Roch. Photostable second-harmonic generation from a single KTiOPO₄ nanocrystal for nonlinear microscopy. Small, 4(9) :1332–1336, 2008. [70](#)
- [70] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, and J.F. Roch. Photostable second-harmonic generation from a single KTiOPO₄ nanocrystal for nonlinear microscopy. Small, 4(9) :1332–1336, 2008.

- [71] AL Lereu, G. Sanchez-Mosteiro, P. Ghenuche, R. Quidant, and NF Van Hulst. Individual gold dimers investigated by far-and near-field imaging. Journal of Microscopy, 229(2) :254–258, 2008. 70
- [72] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, and A. Muray. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope : : I. light is efficiently transmitted through $[\lambda]/16$ diameter apertures. Ultramicroscopy, 13(3) :227–231, 1984.
- [73] S. Link, C. Burda, MB Mohamed, B. Nikoobakht, and MA El-Sayed. Laser photo-thermal melting and fragmentation of gold nanorods : Energy and laser pulse-width dependence. J. Phys. Chem. A, 103(9) :1165–1170, 1999. 83
- [74] JP Long, BS Simpkins, DJ Rowenhorst, and PE Pehrsson. Far-field imaging of optical second-harmonic generation in single GaN nanowires. Nano Lett, 7(3) :831–836, 2007. 4
- [75] M. D McMahan, , R. Lopez, Haglund, R. F., Ray, E. A., and P. H. Bunton. Second-harmonic generation from arrays of symmetric gold nanoparticles. Phys. Rev. B, 73(4) :041401, Jan (2006). 56
- [76] G. Mialon. Monocristaux YVO₄ : Ln à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et «upconversion». 2009. 10
- [77] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. Optical microscopy using a single-molecule light source. Nature, 405(6784) :325–328, 2000. 110
- [78] Audrey MOORES and Frédéric GOETTMANN. The plasmon band in noble metal nanoparticles : an introduction to theory and applications. New journal of chemistry, 46 :1121–1132, (2006). 65
- [79] L. Moreaux, O. Sandre, and J. Mertz. Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy. Journal of the Optical Society of America B, 17(10) :1685–1694, 2000. 3
- [80] M. Munowitz, RH Jarman, and JF Harrison. Theoretical study of the nonlinear optical properties of KTiOPO₄ : effects of Ti–O–Ti bond angles and oxygen electronegativity. Chemistry of materials, 5(9) :1257–1267, 1993. 15
- [81] Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A. Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, and P. Yang. Tunable nanowire nonlinear optical probe. Nature, 447(7148) :1098–1101, 2007.
- [82] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P. F. Brevet. Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. Phys. Rev. B, 71 :165407, (2005). 70
- [83] J. Nappa, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and PF Brevet. Second harmonic generation from small gold metallic particles : From the dipolar to the quadrupolar response. The Journal of chemical physics, 125 :184712, 2006. 72
- [84] JY Natoli, B. Bertussi, and M. Commandré. Effect of multiple laser irradiations on silica at 1064 and 355 nm. Opt. Lett, 30(11) :1315–1317, 2005. 83
- [85] Cecilia Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment. J. Phys. Chem. C, 111 :3806–3819, 2007. 65

- [86] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and MI Stockman. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Letters*, 4(5) :899–903, 2004. 67
- [87] J.P. Novak, L.C. Brousseau III, F.W. Vance, R.C. Johnson, B.I. Lemon, J.T. Hupp, and D.L. Feldheim. Nonlinear optical properties of molecularly bridged gold nanoparticle arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(48) :12029–12030, 2000. 71
- [88] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge Univ Pr, 2006.
- [89] L. Novotny and S.J. Stranick. *Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes**. 2006. 110
- [90] Stefano Palomba and Lukas Novotny. Nonlinear excitation of surface plasmon polaritons by four-wave mixing. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :056802, (2008). 56, 71, 72
- [91] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, and S.E. Fraser. Second harmonic generating (SHG) nanopores for in vivo imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(33) :14535, 2010.
- [92] D. Patra, I. Gregor, and J. Enderlein. Image analysis of defocused single-molecule images for three-dimensional molecule orientation studies. *J. Phys. Chem. A*, 108(33) :6836–6841, 2004. 32
- [93] M.L.F. Phillips, W.T.A. Harrison, G.D. Stucky, E.M. McCarron III, J.C. Calabrese, and T.E. Gier. Effects of substitution chemistry in the potassium titanyl phosphate (KTiOPO₄) structure field. *Chemistry of Materials*, 4(1) :222–233, 1992. 15
- [94] DW Pohl. Scanning near-field optical microscopy (SNOM). *Advances in optical and electron microscopy*, 12 :243–312, 1991.
- [95] K Jaina Prashant and El-Sayed Mostafa A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *ChemPhysLett*, **487** :153–164, (2010). 67, 70
- [96] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, JR Krenn, B. Lamprecht, and FR Ausenegg. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. *Optics Communications*, 220(1-3) :137–141, 2003. 56, 68
- [97] P. Rivera et al. Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique. 2009. 56, 65
- [98] Romero.I, Aizpurua.J, Garnett W Bryant, and F. Javier García de Abajo. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers. *Optics Express*, **14** :9988–9999, (2008). 56, 67, 79, 84, 96
- [99] N. Sandeau, L. Le Xuan, D. Chauvat, C. Zhou, JF Roch, and S. Brasselet. Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal. *opt Exp*, 15 :16051, 2007. 32
- [100] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson. Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal- Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Lett*, 9(4) :1694–1698, 2009. 99
- [101] J. Shan, J. I. Dadap, I. Stiopkin, G. A. Reider, and T. F. Heinz. Experimental study of optical second-harmonic scattering from spherical nanoparticles. *Phys. Rev. A*, 73(2) :023819, Feb 2006. 70

- [102] Y. Sonnefraud, N. Chevalier, JF Motte, S. Huant, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, MT Burnett, W. Ding, and SA Maier. Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip. Phys. Lett, 44 :651–653, 1984. 110
- [103] Matthias Danckwerts Stefano Palomba and Lukas Novotny. Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides. The Journal of Physical Chemistry C, 112 (46) :17983–17987, (2008). 70
- [104] Matthias Danckwerts Stefano Palomba and Lukas Novotny. Nonlinear plasmonics with gold nanoparticle antennas. J. Opt. A : Pure Appl. Opt, 112 (46) :114030, (2009). 56
- [105] G.D. Stucky, M.L.F. Phillips, and T.E. Gier. The potassium titanyl phosphate structure field : a model for new nonlinear optical materials. Chemistry of materials, 1(5) :492–509, 1989. 15
- [106] EH Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. Philosophical Magazine Series 7, 6(35) :356–362, 1928. 102, 106
- [107] T.H. Taminiau, R.J. Moerland, F.B. Segerink, L. Kuipers, and N.F. Van Hulst. $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence. Nano Lett, 7(1) :28–33, 2007.
- [108] TH Taminiau, FD Stefani, and NF van Hulst. Single emitters coupled to plasmonic nano-antennas : angular emission and collection efficiency. New Journal of Physics, 10 :105005, 2008.
- [109] CL Tang, WR Bosenberg, T. Ukachi, RJ Lane, and LK Cheng. Advanced materials aid parametric oscillator development. Laser focus world, 26(10) :107–116, 1990. 15
- [110] C.L. Tang and L.K. Cheng. Fundamentals of optical parametric processes and oscillators. CRC, 1995. 14
- [111] F Vallée, C Bréchnignac, P Houdy, and M Lahmani. Optical properties of metallic nanoparticles. In Nanomaterials and nanochemistry. 65
- [112] Qu-Quan Wang, Jun-Bo Han, Hong-Mei Gong, Dai-Jian Chen, Xiu-Jian Zhao, Jin-Yang Feng, and Jin-Jun Ren. Linear and nonlinear optical properties of ag nanowire polarizing glass. Advanced Functional Materials, 16(4) :2405–2408, (2006). 71
- [113] M.T. Wenzel, T. Härtling, P. Olk, S.C. Kehr, S. Grafström, S. Winnerl, M. Helm, and L.M. Eng. Gold nanoparticle tips for optical field confinement in infrared scattering near-field optical microscopy. Opt. Express, 16 :12302–12312, 2008.
- [114] P. Wnuk, L.L. Xuan, A. Slablab, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, J.F. Roch, D. Chauvat, and C. Radzewicz. Coherent nonlinear emission from a single KTP nanoparticle with broadband femtosecond pulses. Opt. Express, 17 :4652–4658, 2009. 33
- [115] C. Wolfrum, S. Shi, K.N. Jayaprakash, M. Jayaraman, G. Wang, R.K. Pandey, K.G. Rajeev, T. Nakayama, K. Charrise, E.M. Ndungo, et al. Mechanisms and optimization of in vivo delivery of lipophilic siRNAs. Nature biotechnology, 25(10) :1149–1157, 2007.

- [116] Loc Le Xuan. Génération de seconde-harmonique des nanoparticules. 2009. [4, 10, 17, 26](#)
- [117] D. Xue and S. Zhang. The origin of nonlinearity in KTiOPO. Applied Physics Letters, 70 :943, 1997. [15](#)
- [118] M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duò, G. Cerullo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, et al. Near-field second-harmonic generation in single gold nanoparticles. Applied Physics Letters, 92 :093119, 2008. [70](#)
- [119] M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, G. Cerullo, L. Duò, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, and P.-M. Adam. Near-field second-harmonic generation in single gold nanoparticles. Applied Physics Letters, 92 :093119, (2008). [56](#)
- [120] F. Zenhausern, MP O'boyle, and HK Wickramasinghe. Apertureless near-field optical microscope. Applied Physics Letters, 65 :1623, 1994. [107](#)
- [121] C. Zhou, L.L. Xuan, A. Slablab, N. Sandeau, S. Brasselet, D. Chauvat, and J.F. Roch. Investigation of KTiOPO₄ nanocrystals by means of second-harmonic light emission. Chinese Optics Letters, 6(1) :64–67, 2008.
- [122] M. Zielinski, D. Oron, D. Chauvat, and J. Zyss. Second-harmonic generation from a single core/shell quantum dot. Small, 5(24) :2835–2840, 2009. [4](#)
- [123] M. Zielinski, D. Oron, D. Chauvat, and J. Zyss. Second-Harmonic Generation from a Single Core/Shell Quantum Dot. Small, 5(24) :2835–2840, 2009.
- [124] W.R. Zipfel, R.M. Williams, and W.W. Webb. Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences. Nature Biotechnology, 21(11) :1369–1377, 2003. [3, 26](#)
- [125] FC Zumsteg, JD Bierlein, and TE Gier. K_xRb_{1-x}TiOPO₄ : A new nonlinear optical material. Journal of Applied Physics, 47 :4980–4985, 1976. [21](#)

DOI: 10.1002/sml.200701093

Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO_4 Nanocrystal for Nonlinear Microscopy**

Loc Le Xuan, Chunyuan Zhou, Abdallah Slablab, Dominique Chauvat, Cédric Tard, Sandrine Perruchas, Thierry Gacoin, Philippe Villeval, and Jean-François Roch*

Nonlinear second-harmonic generation (SHG) microscopy has become a commonly used technique for investigating interfacial phenomena^[1,2] and imaging biological samples.^[3] Different non-centrosymmetric nanometric light sources have been recently studied in this context, for example, organic nanocrystals.^[4,5] For those systems, resonant optical interaction leads to an enhancement of the nonlinear response but also to a parasitic effect that is detrimental for practical applications, namely photobleaching due to two-photon residual absorption.^[6] Conversely, inorganic non-centrosymmetric materials with far-off resonance interaction avoid this limitation.^[7,8] Recent achievements have been obtained using KNbO_3 nanowires as a tunable source for subwavelength optical microscopy^[9] and $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ nanocrystallites as promising new SHG-active particles with potential applications in biology.^[10] However, either the dimensions of the used crystals are still of the order of the micrometer along one axis^[9] or the corresponding bulk material is not easily grown,^[10] so that the crystal characteristics are not directly available. A complementary approach consists of considering a well-known SHG-active bulk material and investigating its properties in nanoparticle form. Potassium titanyl phosphate (KTiOPO_4 , KTP) is a widely used nonlinear crystal.^[11] Studies of this material have focused on the optimized growth of large-size single crystals, which have found numerous applications in

laser technology for efficient frequency conversion.^[12] Here we show that KTP particles of nanometric size (nano-KTPs) are an attractive material for SHG microscopy. Under femtosecond excitation and in ambient conditions, a single nano-KTP with a size of around 60 nm, independently determined with atomic force microscopy (AFM), generates a perfectly stable blinking-free second-harmonic signal that can be easily detected in the photon-counting regime. Furthermore, we demonstrate that this single nanocrystal can be characterized *in situ* by retrieving the orientation of its 3-axis with respect to the optical observation axis. This analysis uses both nonlinear polarimetry^[13] and defocused imaging with a model that has been adapted from similar techniques developed for single-molecule fluorescence.^[14,15]

The KTP nanoparticles are extracted from the raw powder that remains in the trough at the end of the flux-growth process, which leads to the synthesis of large-sized KTP single crystals.^[16] We then apply a size-selection procedure that was previously worked out for optically active nanodiamonds^[17] and that leads to a colloidal solution of non-aggregated particles (see Experimental Section). Analysis with dynamic light scattering (DLS) of this solution reveals a strong peak in the size distribution centered around 150 nm (Figure 1). Centrifugation at a higher speed or for a longer duration acts as a low-pass filter on the size distribution, reducing the average peak value from 150 nm to 80 nm (30 min at 5000 rpm) and 60 nm (10 min at 11000 rpm).

Since we are interested in the study of a well-isolated single nanocrystal, the sample is prepared so as to enable identification of the same single nano-object under AFM, a classical white-light optical microscope, and a home-made scanning SHG microscope. We designed structured samples by first spin coating the colloidal solution on a glass cover slip, then etching it through a mask to leave square areas with nano-KTPs directly on the glass. Figure 2a shows one such area labeled with photowritten numbers (see Experimental Section) and imaged using transmission microscopy under white-light illumination. Figure 2b corresponds to a $10 \times 10\text{-}\mu\text{m}^2$ zoom inside this domain. Well-contrasted spots are clearly visible and are attributed to the strong elastic scattering from nano-KTPs resulting from the mismatch between the index of refraction of glass ($n \approx 1.5$ in the visible spectrum) and the average one of KTP ($n \approx 1.8$). Figure 2c is an AFM image of exactly the same domain taken in noncontact operation mode. It indeed reveals a large number of objects with nanometric size.

KTP is a non-centrosymmetric orthorhombic crystal with large nonlinear coefficients, of the order of $\chi_{zzz}^{(2)} = 2d_{33} \approx 34 \text{ pm V}^{-1}$ along its 3-axis when excited in the near-infrared (NIR) region.^[18] To identify if these spots correspond to optically active particles with nonlinear response, we used a SHG microscope, similar to the one described in Reference [13,19] (see also Supporting Information). Femtosecond infrared light pulses (100 fs) at 86 MHz repetition rate are tightly focused on the sample with a high numerical aperture microscope objective ($\text{NA} = 1.4\text{--}100\times$). Since the nanocrystal size is much smaller than the wavelength, we can neglect any phase shift between the fundamental and second-harmonic fields. Compared to

[*] L. Le Xuan, Dr. C. Zhou, A. Slablab, Dr. D. Chauvat, Prof. J.-F. Roch
Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire
ENS Cachan, UMR CNRS 8537
61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex (France)
E-mail: roch@physique.ens-cachan.fr

Dr. C. Tard, Dr. S. Perruchas, Dr. T. Gacoin
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex (France)

P. Villeval
Cristal Laser S.A.
Parc d'activité du Breuil 32 rue Robert Schumann
54850 Messein (France)

[**] We are grateful to J. Lautre for his help in the sample etching preparation, to N. Brosseau for performing the AFM observations, and to J.-P. Madrange and A. Clouqueur for technical assistance. We acknowledge fruitful discussions with J.-P. Boilot, S. Brasselet, J.-J. Greffet, N. Sandeau, and F. Treussart. This work is supported by the AC Nanoscience research program and by Institut Universitaire de France.

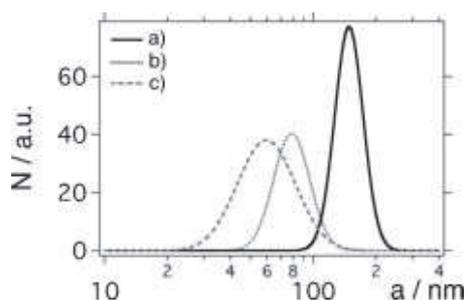


Figure 1. Size selection of the nanoparticles in the polymer solution. DLS spectra for successive centrifugations a) 5 min at 5000 rpm, b) 30 min at 5000 rpm, c) 10 min at 11000 rpm, and corresponding to an average particle size of a) 150 nm, b) 80 nm, c) 60 nm.

the propagation in a macroscopic nonlinear crystal, there is no phase-matching requirement, thus allowing us to excite the nanocrystal at any wavelength. Here we choose the excitation wavelength to be 986 nm so that the light-matter interaction is highly non-resonant both at this fundamental and the corresponding 493-nm second-harmonic wavelength, where KTP remains highly transparent.^[20]

The previously observed domain (see Figures 2b and c) is raster scanned and the SHG signal is collected back with the same microscope objective and is detected by avalanche photodiodes operated in the photon-counting regime (Figure 2d). SHG is detected from a large fraction of the scatterers revealed by the white-light observation of the sample, as evidenced by the one-to-one correspondence between the spots that appear in Figure 2b and Figure 2d. Nearly all these emitters can also be unambiguously retrieved in the AFM image (white circles in Figure 2c). The AFM measurement determines the height of the nanocrystals, a value taken as an estimate of the nano-KTP size. A shape and phase analysis of the AFM scan indicates that other non-emitting nano-objects observed in the AFM image are most likely small polymer residues left after the etching process of the polymer layer in the preparation of the structured sample.

We now focus on the study of an isolated nano-KTP, which corresponds to the spot labeled #1 in Figure 2c and d. This single particle is representative of the properties of a large number of similar nanocrystallites. A zoom of the AFM image shown in Figure 3a reveals a single particle of almost rectangular shape, with a 60-nm height and a size of 120 nm in its transverse dimensions. We note that the value of the transverse size is overesti-

mated due to convolution of the nanocrystal shape with the AFM tip and to residual polymer that might have stuck to the nano-KTP sides. The corresponding SHG image in Figure 2d is a diffraction-limited spot as expected for an emitter with subwavelength size. The emitted photon flux at the center of the spot leads to 2.5×10^5 detection counts per second for an average incident power of 8 mW. It leads to a measured signal-to-background ratio as large as 250. Most remarkably, Figure 3b shows the photostability of the emitter under ambient conditions (room temperature and direct exposure to oxygen) since a constant detection signal is recorded for more than 120 minutes. This feature is due to the highly non-resonant character of the interaction: indeed, there is no population in any excited level that could lead to the occurrence of photoinduced degradation processes.

Under similar experimental conditions, we found that the second-harmonic reflection of a strongly focused infrared excitation beam at the surface of a macroscopic KTP crystal with known axis orientation can be accurately modeled by the radiation of a single nonlinearly induced dipole.^[19] To analyze the second-harmonic emission of a single nano-KTP with subwavelength size, we thus apply the same model that neglects depolarizing and propagation effects associated with the dielectric material.^[21] Under an incident electromagnetic field \vec{E}^ω at fundamental frequency ω , the nano-KTP is then

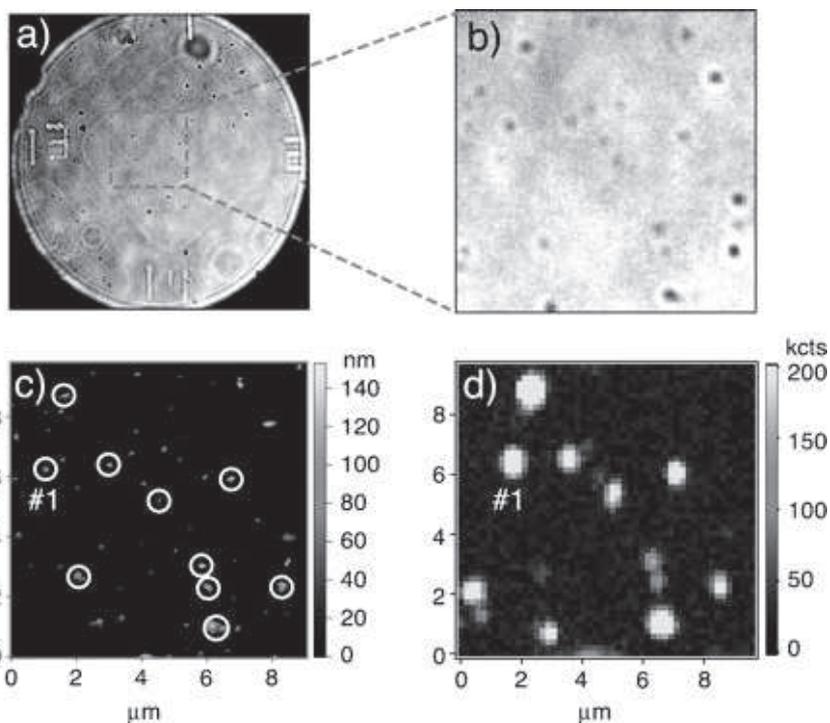


Figure 2. Correspondence of nanoparticles in images taken with different observational techniques. a) Overview in white-light microscopy of the structured sample. The image displays a square area with nano-KTPs deposited on the glass surface and surrounded by a grid of thin polymer film. One square is unambiguously located by photoetched numbers on this grid. b) $10 \times 10\text{-}\mu\text{m}^2$ zoom of the white-light image. c) Corresponding $10 \times 10\text{-}\mu\text{m}^2$ AFM scan. d) Corresponding raster-scan SHG image. Circles in (c) pinpoint the nanoparticles in the AFM image which are SHG-active. Note that a small triangular area in the bottom-left corner is not scanned by the AFM in (c), thus missing one SHG emitter evidenced in (d).

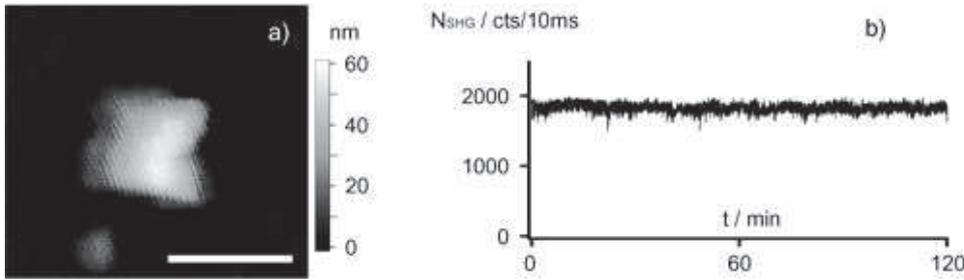


Figure 3. Characterization of an isolated nano-KTP: a) AFM image (scale bar: 200 nm), b) photostability of the second-harmonic emission by the nano-KTP with mean incident power 8 mW. Quadratic power dependence of the signal, as expected for SHG, is also checked.

equivalent to a single dipole $\vec{P}^{2\omega}$ oscillating at frequency 2ω , with components associated to the second-order susceptibility $\chi^{(2)}$ -tensor coefficients:

$$P_i^{2\omega} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega \quad (1)$$

where i, j , and k span the Cartesian coordinates x, y , and z , respectively, in the laboratory frame. Describing the orientation of the crystal axes by the Euler angles (φ, θ, ψ) , the nonlinear coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$ in the laboratory frame are related to the known nonlinear coefficients $\chi_{IJK}^{(2)}$ in its crystallographic X, Y, Z axes through simple rotations:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \sum_{IJK} \chi_{IJK}^{(2)} \cos(\vec{i}, \vec{I}) \cos(\vec{j}, \vec{J}) \cos(\vec{k}, \vec{K}) \quad (2)$$

The resulting nonlinear dipole $\vec{P}^{2\omega}$ radiates a second-harmonic field $\vec{E}^{2\omega}$, which is predicted to have a specific polarization through Equations (1) and (2). Following recently developed polarimetry techniques for nonlinear microscopy,^[13,22] a polarizing beam splitter analyzes the SHG orthogonal field components along x and y , located in the plane perpendicular to the microscope optical axis z . Each corresponding intensity is recorded while the excitation field is rotated with a half-wave plate in the path of the incident beam. Qualitatively, the polar graph of Figure 4a displays x and y second-harmonic emission similar to dipolaradiative patterns. They are related to the projection of the nonlinear emitting dipole in the x - y plane, that is, Euler angle φ . In the case of a single nonlinear coefficient being non-zero in Equations (1) and (2), we would have obtained two homothetic polar graphs. The different

a given direction of propagation \vec{k} in the far field, the radiated field is proportional to

$$\vec{E}_{FF}^{2\omega} \propto \vec{k} \times \vec{k} \times \vec{P}^{2\omega} \quad (3)$$

while the intensity radiation diagram is given by, $I_i^{2\omega}(\vec{k}) \propto |E_{i,FF}^{2\omega}(\vec{k})|^2$, where i is for x, y, z . This radiation diagram is directly measured as a function of \vec{k} by positioning a highly sensitive CCD camera slightly out of the conjugated focal

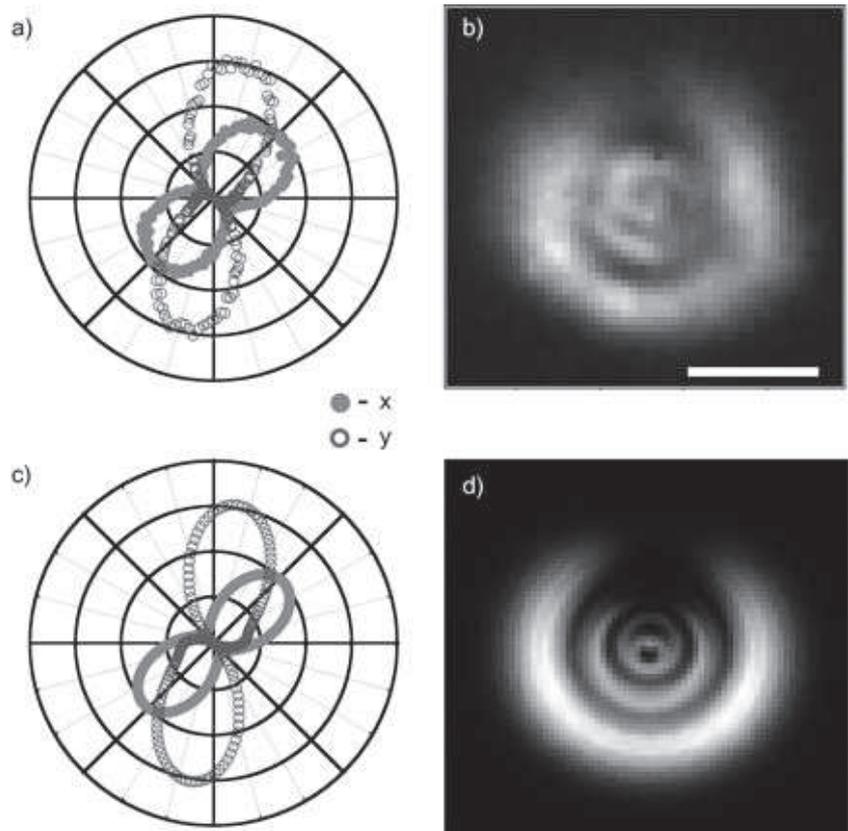


Figure 4. Three-dimensional orientation of an isolated nano-KTP: a) polar graph showing the measured SHG emission of the nanocrystal along x (full circles) and y (open circles) axes, as a function of the direction of the linearly polarized excitation field, b) corresponding experimental defocused image (scale bar: 250 μm), c, d) numerical calculation of the polar graph and the defocused image, respectively, for a nano-KTP with Euler angles (φ, θ, ψ) of the crystalline axis equal to $70^\circ \pm 5^\circ, 15^\circ \pm 5^\circ, 60^\circ \pm 5^\circ$, respectively.

responses along x and y are due to the contribution of the five nonlinear coefficients in the KTP $\chi^{(2)}$ tensor.^[18] Here, Equations (1) and (2) allows us to retrieve $\varphi = 70^\circ \pm 5^\circ$.

This polarimetry technique has however a low sensitivity to any dipole component along the longitudinal z axis. To retrieve the orientation of the dipole in the three dimensions, we apply a defocused imaging technique.^[14,15,23] For

observation plane. The experimental defocused image is displayed in Figure 4b. Qualitatively, the outer moon shape is characteristic of an emitting dipole out of the x - y plane of the sample.^[14,15,23] Compared to the case of single-chromophore fluorescence,^[14,15] the image exhibits specific features associated to the nonlinear coupling described by Equation (1) between the nonlinearly induced dipole $\vec{P}^{2\omega}$ and the polarization state of the excitation field \vec{E}^ω . This allows us to determine the full set of Euler angles of the observed nanocrystal with a good accuracy while relying only on the SHG signal.^[23] For the chosen nano-KTP #1 of Figure 2c, the model developed in Reference [23] gives a single set of angles: ($\varphi = 70^\circ \pm 5^\circ$, $\theta = 15^\circ \pm 5^\circ$, $\psi = 60^\circ \pm 5^\circ$). Figure 4c and d displays the numerical simulations corresponding to Figure 4a and b, respectively, with the determined Euler angles of the crystal axes.

In summary, we have reported the observation and the characterization of nanometric-sized crystals extracted by centrifugation from KTP powder. For a well-isolated single nanocrystal, in situ AFM analysis of its size and analysis of its second-harmonic emission properties were performed. The highly efficient nonlinear response leads to the emission of a large number of SHG photons in a photostable and blinking-free manner due to non-resonant coherent interaction. By recovering the radiation pattern from the recorded defocused images, we retrieve the in situ three-dimensional crystal orientation. Solution-based chemical synthesis of KTP nanocrystals with a monodisperse size controlled by capping agents,^[24] now under way in our laboratory, should lead to optimized KTP nanocrystallites and to a more accurate estimate of the size-detection threshold. It also opens the way to surface functionalization of these nanocrystals. Fully characterized nano-KTPs are attractive for the development of novel schemes of nonlinear microscopy. Moreover, due to the non-resonant interaction, they can be envisioned for probing the localized electromagnetic-field enhancement that appears at the apex of a metallic tip^[25] or is randomly generated by granular metallic structures^[26] while avoiding any detrimental quenching effect^[27,28] induced by the metallic interface.

Experimental Section

Colloidal solution preparation: The KTP powder is diluted in isopropanol and mixed with polyvinylpyrrolidone (PVP) polymer. The resulting solution is initially centrifugated for 5 min at 5000 rpm. The heaviest crystals drift to the bottom of the trough while the lightest ones, still floating at the top of the solution, can be extracted.

Structured sample preparation: The primary colloidal solution (average nanocrystal size of 150 nm), which contains a large concentration of nanocrystals, is spin coated onto a glass cover slip previously cleaned with an oxygen plasma. The process results in a thin polymer coating with a thickness of 100 nm embedding the nano-KTPs. A transmission electron microscopy copper grid with 25×25 - μm^2 empty square holes is then deposited on this polymer film and the sample is placed in a

reactive ion etching chamber for a 15 min oxygen-plasma exposure. The polymer is thus removed from the empty squares, leaving the KTP nanocrystals uncovered at the glass surface and the polymer thickness unchanged below the wires of the grid. The sample is then placed under a two-photon microscope and a strongly focused femtosecond laser beam (wavelength around 1000 nm and mean incident power 100 mW with a 86 MHz repetition rate) is used to photoetch numbers in the remaining columns and lines of the polymer.

Keywords:

nanocrystals · nanoparticles · nonlinear microscopy · second-harmonic generation

- [1] K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. M. Hicks, G. R. Pinto, K. B. Eisenthal, T. F. Heinz, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 285.
- [2] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, *337*, 519.
- [3] L. Moreaux, O. Sandre, J. Mertz, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *17*, 1685.
- [4] Y. Shen, P. Markowicz, J. Winiarz, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 725.
- [5] F. Treussart, E. Botzung-Appert, N. T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch, R. Pansu, *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 757.
- [6] G. H. Patterson, D. W. Piston, *Biophys. J.* **2000**, *78*, 2159.
- [7] J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, P. B. Petersen, P. Yang, R. J. Saykally, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 279.
- [8] J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst, P. E. Pehrsson, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 831.
- [9] Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang, *Nature* **2007**, *447*, 1098.
- [10] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.-P. Wolf, *Appl. Phys. B* **2007**, *87*, 399.
- [11] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, T. E. Gier, *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 4980.
- [12] T. A. Driscoll, H. J. Hoffman, R. E. Stone, P. E. Perkins, *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3*, 683.
- [13] S. Brasselet, V. Le Floc'h, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, A. Ibanez, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 207401.
- [14] M. Böhmer, J. Enderlein, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, *20*, 554.
- [15] X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J.-P. Hermier, A. Triller, M. Dahan, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *406*, 210.
- [16] P. Rejmankova, J. Baruchel, P. Villeval, C. Saunal, *J. Crystal Growth* **1997**, *180*, 85.
- [17] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, J.-F. Roch, *Physica B* **2006**, *376*, 926.
- [18] R. L. Sutherland, in *Handbook of Nonlinear Optics*, Dekker, New York **1996**, p. 267.
- [19] L. Le Xuan, S. Brasselet, F. Treussart, J.-F. Roch, F. Marquier, D. Chauvat, S. Perruchas, C. Tard, T. Gacoin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 121118.
- [20] G. Hansson, H. Karlsson, S. Wang, F. Laurell, *Appl. Opt.* **2000**, *39*, 5058.
- [21] C. F. Bohren, D. R. Huffman, in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2004**.
- [22] V. Le Floc'h, S. Brasselet, J.-F. Roch, J. Zyss, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12403.
- [23] N. Sandeau, L. Le Xuan, C. Zhou, D. Chauvat, J.-F. Roch, S. Brasselet, *Opt. Express* **2007**, *15*, 16051.
- [24] S. K. Biswas, A. Pathak, P. Pramanik, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 1071.

- [25] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 013903.
- [26] M. I. Stockman, D. J. Bergman, C. Anceau, S. Brasselet, J. Zyss, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 057402.
- [27] B. C. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich, V. Sandoghdar, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 063003.
- [28] R. Carminati, J.-J. Greffet, C. Henkel, J.-M. Vigoureux, *Opt. Commun.* **2006**, *261*, 368.

Received: November 9, 2007
Revised: May 20, 2008

Investigation of KTiOPO_4 nanocrystals by means of second-harmonic light emission

Chunyuan Zhou, Loc Le Xuan, Abdallah Slablab, Nicolas Sandeau,
Sophie Brasselet, Dominique Chauvat, and Jean-François Roch

*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, UMR CNRS 8537,
61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France*

Received August 28, 2007

The finding of nonlinear nanometric-sized probes is of key importance for the development of nonlinear microscopy in physical as well as biological sciences. We isolate nonlinear KTiOPO_4 nanocrystals and study them by second-harmonic generation microscopy (SHGM) and atomic force microscopy (AFM) independently. With both polarization analysis and defocused imaging of the emitted second harmonic field, we extract the Euler angles of the crystalline axes of a single nanocrystal. A balanced coherent optical homodyne detection shows the coherent nature of the nanocrystal nonlinear emission and allows a phase measurement of the emitted second-harmonic field. These features make the KTiOPO_4 nanocrystal a good candidate for a vectorial probe of electromagnetic near fields.

OCIS codes: 190.3970, 170.5810, 160.4330.

Nonlinear multiphoton microscopies are powerful and versatile methods to study physical surfaces^[1], molecular monolayers^[2,3], and biological membranes^[4,5]. In this context, the studies of single nanoobjects, either resulting from crystalline growth^[6–9] or artificially designed with focused ion beams such as a nonlinear antenna^[10], have recently been reported. Nonlinear emissions then serve to reveal the symmetry of the nanoobject^[11] and the order of underlying light-matter interactions^[10]. Standard nano-emitters such as ensemble of ordered asymmetric molecules, quantum dots or metallic beads, show interesting nonlinear properties, which have already been applied to biology^[4,12], but they are not ideal in every respect. Under intense illuminating light, molecular systems photobleach^[13], quantum dots can be photostable but strongly blink, and metallic nanospheres have a response which is highly dependent on the exact shape of the nanoparticle surface^[14]. Other possible candidates are ZnO ^[8] or GaAs ^[9] cylindrical nanowires. However, in the reported studies, while they have nanometric transverse sections, they exhibit micrometric length along their *c*-axis. Therefore, there is a strong incentive to find new nanometric-sized nonlinear nano-objects, which emit a stable blinking-free optical field under intense focused laser beams. Here we investigate the properties of single KTiOPO_4 nanocrystals in second-harmonic generation microscopy (SHGM). Using polarization analysis and defocused imaging of the second-harmonic emitted field, the Euler angles of the crystalline axes of a nanocrystal are measured. Furthermore, we have added a balanced coherent homodyne detection to the second-harmonic microscope, which proves the coherent nature of the interaction and allows us to detect isolated nano-objects with high signal-to-noise ratio and phase sensitivity.

Potassium titanyl phosphate (KTiOPO_4 , KTP) is well known to constitute an excellent crystal for nonlinear optics and is used to design frequency doublers or converters. This electric polar crystal in the non-centrosymmetric $\text{Pna}2_1$ space group shows large nonlin-

ear coefficients, of the order of 17 pm/V, when excited in the near infrared^[15]. Large monocrystals can be grown by flux methods around 900 °C^[16]. In order to obtain nanometric-sized crystals of KTP, we get the powder which remains in the trough at the end of the flux process of a large crystal. The KTP powder is provided by D. Lupinski and Ph. Villeval with Crystal Laser S. A., Nancy, France. Then the KTP powder is diluted in isopropanol and mixed with polyvinylpyrrolidone (PVP). A centrifugation method^[17] is applied to obtain a colloidal solution with nanoparticles of average size 150 nm, but containing also much smaller ones as shown below.

Since we are interested in studying well-isolated nanocrystals, samples are prepared to enable finding out the same single nano-object under an atomic force microscope (AFM) and a home-made SHGM (described in Fig. 1). The colloidal solution is spin-coated on a glass cover slip, which was previously cleaned with oxygen plasma, and results in a uniform 100-nm thin polymer coating embedding nanocrystals. By using the technique of reactive ion etching, we remove the covering polymer while letting the nano KTPs rest on the cover slip, which makes it possible to observe the profiles of the nanocrystals by AFM scan.

To reveal the presence of nonlinear emitters, a SHGM scan is performed. Laser pulses of 100 fs emitted by a mode-locked Ti:sapphire laser at 86-MHz repetition rate are tightly focused on the sample with a high numerical aperture ($\text{NA} = 1.4$), 100× microscope objective leading to an ~ 350 nm full-width at half-maximum (FWHM) diameter focal spot. We choose the excitation wavelength at 986 nm so that the light-matter interaction is highly non-resonant both at this fundamental and the corresponding 493 nm second-harmonic wavelengths, where KTP is still highly transparent. The sample is mounted on an *x-y* translation stage which allows a raster scan with ~ 30 nm resolution. Whenever a KTP nanocrystal generates second-harmonic photons, they are collected back through the same objective and

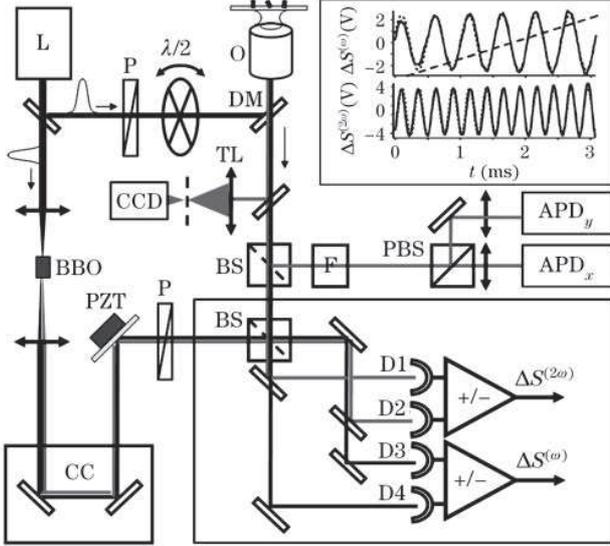


Fig. 1. Experimental set-up for second-harmonic microscopy. L: femtosecond laser; BBO: nonlinear $\chi^{(2)}$ crystal; P: polarizer; O: microscope objective; BS: nonpolarizing beam splitter; CC: corner cube; PZT: mirror mounted on a piezoelectric transducer; F: SHG filter; $\lambda/2$: half-wave plate; DM: dichroic mirror; PBS: polarizing beam splitter; TL: tube lens; APD_x, APD_y: avalanche photodiodes in photon counting regime; D1 and D2: p-i-n Si photodetectors of the balanced receiver, recording SHG at 2ω (a SHG filter, not shown, is put in front of the detectors); D3 and D4: the same for the balanced receiver at fundamental optical frequency (an IR filter, not shown, is put in front of the detectors). Inset: full lines, detected signals as a function of time for a forward translation of the mirror. Up: signal $\Delta S^{(\omega)}$ at fundamental frequency with a sinusoidal fit at frequency $f = 1.9$ kHz, and bottom: $\Delta S^{(2\omega)}$ at SHG frequency with a sinusoidal fit at frequency $2f = 3.8$ kHz. Dashed line: voltage applied to the PZT on half a period (vertical scale: a.u.).

transmitted through a dichroic mirror and an additional second-harmonic generation (SHG) filter centered at (500 ± 20) nm, which efficiently cut the reflected fundamental beam. Finally the SHG photons are detected by avalanche photodiodes in photon counting regime. Scanning the sample, for instance the area of Fig. 2(b), a SHG image is obtained. Nearly all these emitters can also be found unambiguously in the AFM image (see white circles in Fig. 2(a)), which gives the height of the nanocrystals. This height is taken as a measurement of the nanocrystal size. Since it is still possible that some polymer is left under a nanocrystal after the etching process, the measured size is an overestimation of the actual size. We also note that a lot of nano-objects observed in the AFM image actually do not emit. They are mostly polymer residue. Figures 2(c) and (d) show the AFM and SHG close scans of nano KTP #1 respectively. The zoom of the AFM image shown in Fig. 2(c) reveals a single nanocrystal with a 60-nm height and nanometric sizes in transverse dimensions. We note that the transverse size is certainly over-estimated, due to convolution of the nanocrystal shape with the AFM tip and to residual polymer that might have stuck to the nano-KTP sides. The corresponding zoom on the SHG image in Fig. 2(d) gives a diffraction limited spot with FWHM about 350 nm, as expected for an emitter size well below

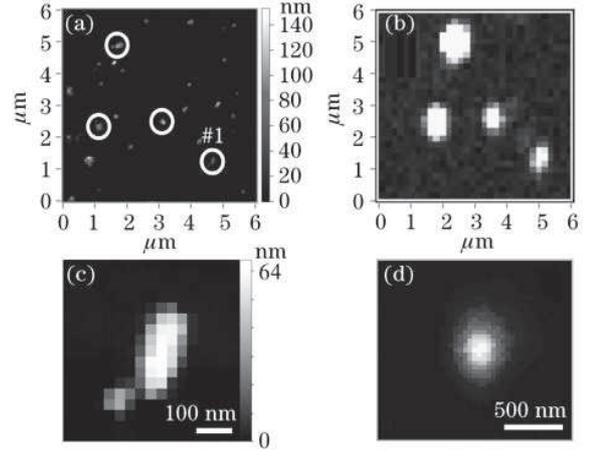


Fig. 2. Correspondence of nanoparticles in images taken with AFM and SHG. (a) Overview in AFM scan with circles pin-pointing SHG emitting spots; (b) corresponding raster-scan SHG image; (c) close scan of AFM image; (d) SHG close scan.

the diffraction limit. The number of emitted photons at the center of the spot is large, about 3.5×10^3 photons per second for an incident power of 15 mW, and a signal-to-background ratio of 120 is measured.

Before analyzing experimentally the SHG emission from a single nonlinear emitter, we discuss it from a theoretical point of view. While an exact approach is possible^[18], we choose to refer to a simplified model^[11]. We assume that the use of 2nd-order susceptibility tensor $\chi^{(2)}$ of the bulk material is also valid at the nanoparticle level. It appears to be sufficient to explain the main features of our experimental results. If the tensor of the nanocrystal in its crystallographic axes is noted $\chi_{I,J,K}^{(2)}$, where I, J, K are for X, Y, Z ; the same tensor in the laboratory axes $\chi_{i,j,k}^{(2)}$, where i, j, k are for x, y, z , is obtained by simple rotations, $\chi_{i,j,k}^{(2)} = \sum \chi_{I,J,K}^{(2)} \cos(i, I) \cos(j, J) \cos(k, K)$. For an incident electric field $\vec{E}^{(\omega)}$, the i th component of the second-harmonic generated dipole is

$$P_i^{(2\omega)} = \sum_{j,k} \chi_{i,j,k}^{(2)} (-2\omega; \omega, \omega) E_j^{(\omega)} E_k^{(\omega)}. \quad (1)$$

This resulting nonlinear dipole $\vec{P}^{(2\omega)}$ radiates a second-harmonic field. In a given propagation direction \vec{k} , the far-field emission reads^[19]

$$\vec{E}_{\text{FF}}^{(2\omega)} \propto \vec{k} \times \vec{k} \times \vec{P}^{(2\omega)}. \quad (2)$$

Finally the intensity radiation diagram, $I_i^{(2\omega)}(k) \propto |E_{i,\text{FF}}^{(2\omega)}(k)|^2$, where $i = x, y$, is measured directly as a function of \vec{k} , or detected by focusing the emitted light on a detector leading to a signal proportional to $\langle I_i^{(2\omega)} \rangle_{\Omega} \propto \left| \iint_{\Omega} E_{i,\text{FF}}^{(2\omega)} d\Omega \right|^2$, where Ω is the detection solid angle. An advantage of the emission of nanocrystals much smaller than the wavelength with respect to macroscopic nonlinear crystals, is the near absence of phase shift between the second harmonic fields generated by different parts of the nanoparticle, leading to a

constructive interference. Therefore phase-matching is avoided and any wavelength can be used to excite the nanocrystal. Another salient feature of the SHG of a nanocrystal as compared to other nanometric probes is the intrinsic sensitivity not only to the excitation power, but to the vectorial nature of the exciting field since KTP tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ includes 5 different non-null coefficients.

Figure 3 shows the experimental analysis for 4 nano KTPs. Since from Eq. (1) the SHG field is expected to be highly polarized, we decompose the SHG field on its x and y components with a polarizing beam splitter (PBS) cube and two avalanche photodiodes in photon counting regime. In order to further probe the nature of the dipolar emission as well as the symmetry of the crystal, the linearly polarized excitation field is rotated with a half-wave plate in the path of the incident beam (shown in Fig. 1). The resulting polar graphs displayed in Fig. 3 are typical dipolar emission patterns. Together with the knowledge of the whole set of nonlinear coefficients of KTP^[15] and Eq. (1), it allows to infer the projection of the radiating SHG dipole $\vec{P}^{(2\omega)}$ on the (x, y) plane of the sample, as well as the projection of the nanocrystal c -axis on this plane, i.e. Euler angle φ .

The polarization analysis technique has however a low sensitivity to any dipole component along the symmetry axis of the microscope, i.e., the z -axis. To retrieve the orientation of the dipole in three-dimension, we use the recently developed defocused imaging technique^[20,21], here generalized to the nonlinear case^[22]. It is based on imaging the radiation pattern of the emitter onto a sensitive charge-coupled device (CCD) camera by positioning the camera slightly out of the focal plane of the tube lens. The image is then the product of a defocused Airy function and the radiation pattern of the dipole. In particular, this image is able to reveal any z -component in the emitting dipole. A specific feature of nonlinear defocused imaging is a non-uniform rotation of the defocused image as a function of the rotation of the linearly polarized excitation field. This feature is clearly expected from Eq. (1) since $\vec{P}^{(2\omega)}$ orientation strongly depends on $\vec{E}^{(\omega)}$. It is then possible to extract the full set of Euler angles of the nanocrystals with high accuracy^[22]. Figure 3 shows the defocused images for an incident excitation field polarized along x and the deduced three-dimensional orientations for all the four nonlinear emitters.

Finally, we test the coherent nature of the nonlinear emission of KTP nanocrystal using an interferometric

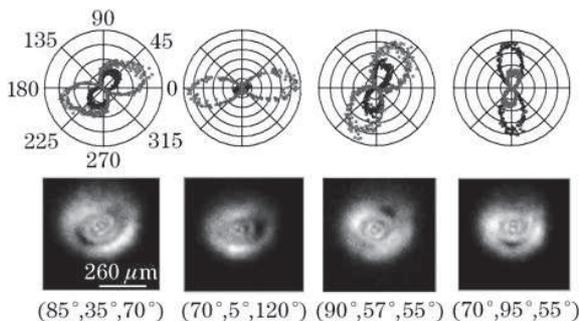


Fig. 3. Examples of some isolated nanocrystals. Euler angles (θ, φ, Ψ) for the different nanocrystals are given in the figures.

detection method. A coherent detection of SHG has a few advantages such as SHG detection on a dark background, since incoherent emission from two-photon fluorescence would lead to no signal for instance, and SHG phase sensitivity, which is related to the absolute orientation of a nonlinear nanocrystal. The SHG field is associated with an electric field $E^{(2\omega)} = |E^{(2\omega)}| \exp[i\phi_{\text{obj}}^{(2\omega)}]$, where $\phi_{\text{obj}}^{(2\omega)}$ is the phase shift of the SHG field emitted by the nanocrystal as compared to the one of the incident fundamental field $E_{\text{in}}^{(\omega)}$. For a nonlinear crystal, the SHG field is $E^{(2\omega)} \propto \chi^{(2)} E_{\text{in}}^{(\omega)2}$. Thus, $\phi_{\text{obj}}^{(2\omega)}$ reflects the phase of the nonlinear susceptibility $\chi^{(2)}$ which depends on the absolute orientation of the nonlinear response in respect to the crystal axis. Therefore determination of $\phi_{\text{obj}}^{(2\omega)}$ allows to infer the absolute orientation of the nonlinear crystal. In practice, the coherent phase measurement (shown at bottom-right part in Fig. 1), is realized by a balanced homodyne coherent detection^[23] where the emitted SHG field of a nanocrystal is mixed with an intense SHG coherent reference field or local oscillator with a nonpolarizing beam splitter (BS) cube. Each beam, signal and local oscillator, follows one path of a Mach-Zehnder interferometer. The lengths of the two arms of the interferometer are equalized, and chromatic dispersion is compensated with glass plates (not shown). Detecting and subtracting the two output ports of the cube allows to extract only the optical interference term between the local oscillator and the small SHG field. Then, if the optical length of one path is modulated with a mirror mounted on a piezoelectric transducer (PZT), interference fringes are observed (inset in Fig. 1). This is a direct proof of the coherent nature of the nanocrystal nonlinear emission. The absolute orientation of a nanocrystal could then be determined, which provided one having a reference SHG active object with a known absolute orientation.

In summary, we have investigated the SHG properties of well-isolated nanometric sized KTP crystals and measured their sizes by AFM. In particular, the three-dimensional orientation of these nanocrystals has been retrieved. We have shown the interferometric detection of SHG from these nanocrystals, which proves the coherent nature of the emission and paves the way to absolute orientation detection of an asymmetric SHG nanocrystal. A direct chemical synthesis of large density of nanocrystals with controlled monodisperse size distribution is also under way for potential physical or biological applications. We think that nano KTP adds new features to the toolbox of nonlinear microscopy, and the method presented here can be applied to other nonlinear nanocrystal candidates.

This work was supported by the AC Nanoscience Research Program and by Institut Universitaire de France. We are grateful to J. Lautru, N. Brosseau, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, F. Treussart, J.-P. Boilot, and J.-J. Greffet for their help. C. Zhou's e-mail address is czhou@lpqm.ens-cachan.fr.

References

1. J. Chen, S. Machida, and Y. Yamamoto, *Opt. Lett.* **23**, 676 (1998).

2. Y. R. Shen, *Nature* **337**, 519 (1989).
3. K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. M. Hicks, G. R. Pinto, B. Eisenthal, and T. F. Heinz, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 285 (1986).
4. L. Moreaux, O. Sandre, and J. Mertz, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1685 (2000).
5. W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, *Nature Biotechnology* **21**, 1369 (2003).
6. P. Alivisatos, *Nature Biotechnology* **22**, 47 (2004).
7. F. Treussart, E. Botzung-Appert, N. T. Ha-Duong, A. Ibanez, J. F. Roch, and R. Pansu, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 757 (2003).
8. J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, P. B. Petersen, P. D. Yang, and R. J. Saykally, *Nano Lett.* **2**, 279 (2002).
9. J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst, and P. E. Pehrsson, *Nano Lett.* **7**, 831 (2007).
10. P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl, *Science* **308**, 1607 (2005).
11. S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, and J. Zyss, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207401 (2004).
12. D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, and W. W. Webb, *Science* **300**, 1434 (2003).
13. G. H. Patterson and D. W. Piston, *Biophys. J.* **78**, 2159 (2000).
14. D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit, *Science* **297**, 1160 (2002).
15. R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics* (Dekker, New York, 1996).
16. I. Tordjman, R. Masse, and J. C. Guitel, *Z. Kristallogr.* **139**, 100 (1974).
17. F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J. F. Roch, *Physica B* **376**, 926 (2006).
18. J. I. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1328 (2004).
19. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1962).
20. M. Böhmer and J. Enderlein, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 554 (2003).
21. X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).
22. N. Sandeau, L. Le Xuan, D. Chauvat, C. Zhou, J. F. Roch, and S. Brasselet, *Opt. Express* **15**, 16051 (2007).
23. L. Le Xuan, S. Brasselet, F. Treussart, J.-F. Roch, F. Marquier, D. Chauvat, S. Perruchas, C. Tard, and T. Gacoin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 121118 (2006).

Coherent nonlinear emission from a single KTP nanoparticle with broadband femtosecond pulses

Paweł Wnuk,^{1,*} Loc Le Xuan,² Abdallah Slablab,² Cédric Tard,³ Sandrine Perruchas,³ Thierry Gacoïn,³ Jean-François Roch,² Dominique Chauvat,² and Czesław Radzewicz^{1,4}

¹*Institute of Experimental Physics, Warsaw University, Hoża 69, 00-681 Warsaw, Poland*

²*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 61, avenue du Président Wilson, 94230 Cachan CEDEX, France*

³*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France*

⁴*Institute of Physical Chemistry, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland*

*Corresponding author: ptwnuk@fuw.edu.pl

Abstract: We demonstrate that the intensity of the second harmonic (SH) generated in KTiOPO₄ nanoparticles excited with femtosecond laser pulses increases with decreasing duration of the infrared pump pulses. The SH intensity scales, approximately, as the inverse of the laser pulse duration ranging between 13 fs and 200 fs. The SH intensity enhancement requires careful compensation of the high-order spectral phase, being achieved with a genetic algorithm. Using ultrashort laser pulses improves the signal-to-noise ratio and will allow the detection of 10-nm size particles. Finally, we demonstrate that the spectrum of broadband (100 nm) pulses can be shaped to generate non-degenerate sum-frequency mixing. This opens up access to the polarization degrees of freedom of this second-order nonlinear process at the nanoscale.

©2009 Optical Society of America

OCIS codes: (170.180) Microscopy; (180.4315) Nonlinear microscopy; (190.2620) Harmonic generation and mixing; (190.3970) Microparticle nonlinear optics; (190.4180) Multiphoton processes; (320.5540) Pulse shaping.

References and links

1. Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphard, and P. Yang, "Tunable nanowire nonlinear optical probe," *Nature* **447**, 1098-1101 (2007).
2. L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J.-P. Wolf, "Polar Fe(IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy," *Appl. Phys. B* **87**, 399-403 (2007).
3. W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, "Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences," *Nature Biotechnol.* **21**, 1369-1377 (2003).
4. S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, and A. Ibanez, "In Situ Diagnostics of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207401.1-207401.4 (2004).
5. L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoïn, P. Villeval, and J.-F. Roch, "Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO₄ Nanocrystal for Nonlinear Microscopy," *Small* **4**, 1332-1336 (2008).
6. N. Sandeau, L. Le Xuan, C. Zhou, D. Chauvat, J.-F. Roch, and S. Brasselet, "Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal," *Opt. Express* **15**, 16051-16060 (2007), <http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-15-24-16051>.
7. J. B. Guild, C. Xu, and W. W. Webb, "Measurement of group delay dispersion of high numerical aperture objective lenses using two-photon excited fluorescence," *Appl. Opt.* **36**, 397-401 (1997).
8. V. V. Lozovoy, I. Pastirk, and M. Dantus, "Multiphoton intrapulse interference. IV. Ultrashort laser pulse spectral phase characterization and compensation," *Opt. Lett.* **29**, 775-777 (2004).
9. P. Xi, Y. Andegeko, L. R. Weisel, V. V. Lozovoy, and M. Dantus, "Greater Signal and Less Photobleaching in Two-Photon Microscopy with Ultrabroad Bandwidth Femtosecond Pulses," *Opt. Commun.* **281**, 1841-1849 (2008).
10. W. S. Warren, R. Rabitz, and M. Dahleh, "Coherent Control of Quantum Dynamics: The Dream Is Alive," *Science* **259**, 1581-1589 (1993).

11. A. M. Weiner, "Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators," *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929-1960 (2000).
12. B. Broers, L. D. Noordam, and H. B. van Linden van den Heuvall, "Diffraction and focusing of spectral energy in multiphoton processes," *Phys. Rev. A* **46**, 2749-2756 (1992).
13. D. Meshulach and Y. Silberberg, "Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse," *Nature* **396**, 239-242 (1998).
14. P. Wnuk and C. Radzewicz, "Coherent control and dark pulses in second harmonic generation," *Opt. Commun.* **272**, 496-502 (2007).
15. J. Extermann, L. Bonacina, F. Courvoisier, D. Kiselev, Y. Mugnier, R. Le Dantec, C. Glez, and J. -P. Wolf, "Nano-FROG: Frequency resolved optical gating by a nanometric object," *Opt. Express* **16**, 10405-10411 (2008), <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-16-14-10405>.
16. T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, "Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback," *Appl. Phys. B* **65**, 779-782 (1997).
17. R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, 2nd ed. (Academic Press, 2003).
18. N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg, "Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy," *Nature* **418**, 512-514 (2002).
19. S. Kurtz and T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials," *IEEE J. Quantum Electron.* **4**, 333-333 (1968).
20. T. Brixner and G. Gerber, "Femtosecond polarization pulse shaping," *Opt. Lett.* **26**, 557-559 (2001).
21. A. Bouhelier, M. Berverhuis, and L. Novotny, "Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement," *Phys. Rev. Lett.* **90**, 013903.1-013903.4 (2003).
22. M. Dankwerts and L. Novotny, "Optical Frequency Mixing at Coupled Gold Nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026104.1-026104.4 (2007).
23. S. -P. Tai, Y. Wu, D. -B. Shieh, L. -J. Chen, K. -J. Lin, C. -H. Yu, S. -W. Chu, C. -H. Chang, X. -Y. Shi, Y. -C. Wen, K. -H. Lin, T. -M. Liu, and C. -K. Sun, "Molecular Imaging of Cancer Cells Using Plasmon-Resonant-Enhanced Third-Harmonic-Generation in Silver Nanoparticles," *Adv. Mater.* **19**, 4520-4523 (2007).
24. T. Brixner, F. J. García de Abajo, C. Spindler, and W. Pfeiffer, "Adaptive ultrafast nano-optics in a tight focus," *Appl. Phys. B* **84**, 89-95 (2006).
25. M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Byer, T. Brixner, F. J. García de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler, and F. Steeb, "Adaptive subwavelength control of nano-optical fields," *Nature* **446**, 301-304 (2007).

1. Introduction

The coherent second harmonic generation (SHG) from nanoparticles can be efficiently detected in a nonlinear microscopy using standard femtosecond lasers producing pulses of 100 fs duration [1-5]. The study of these nonlinear nanoparticles constitutes a rapidly developing field of research, with establishing novel schemes of near-field microscopy [1], and leading to new markers for biology [2]. A single SHG-active nanoparticle is also a local probe of the electromagnetic field, with a response strongly dependent on the polarization of the excitation pulses and on the nanocrystal orientation [4]. Up to now, single inorganic nanoparticles with size down to 30 nm have been directly detected in the photon counting regime [5,6]. Downscaling the size by even a modest factor would be crucial for many applications in nano-optics or biology.

As a coherent process, the number of SHG photons emitted by a noncentrosymmetric nanoparticle scales as the square of the number of oscillators, i.e., as the sixth power of the nanoparticle average size. As a two-photon process the SHG intensity is also expected to scale, for a constant average laser power, as the inverse of the pulse time duration. It is therefore tempting to reduce the pulse duration from the standard 100 fs to 10 fs available from broadband ultrafast lasers in order to enhance the second harmonic photon emission rate thus reducing the limit size of detectable nanoparticles. Nevertheless, this downscaling has to be done with care since high-order phase dispersion of the microscope objective and other optical components induce temporal aberrations in the excitation pulse interacting with the nanoparticle at the focus of the microscope [7]. Using recently developed techniques for temporal characterization at the microscope focus and careful precompensation [8], SHG from large objects has indeed been shown to scale as the inverse of the pulse time duration [9]. Additionally, the broadband excitation corresponding to a 10-fs pulse offers the possibility of

spectral manipulation for coherent control [10,11] of two-photon absorption and non-resonant second harmonic generation [12-14].

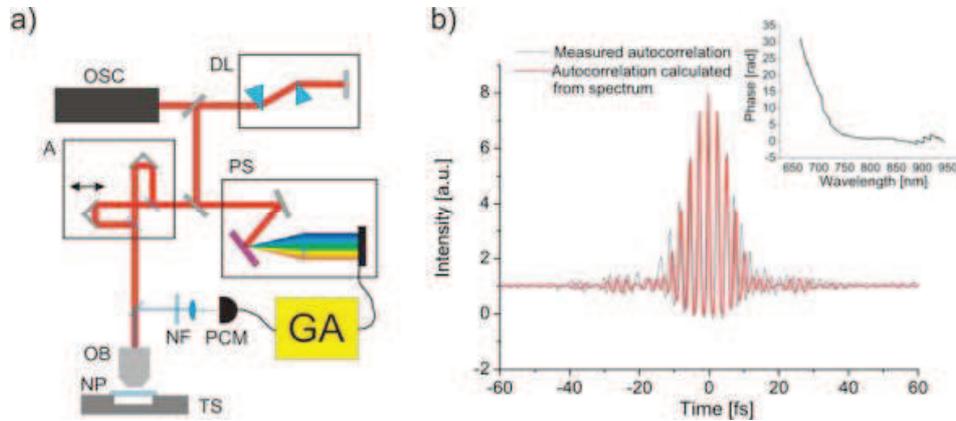


Fig. 1. (a) Experimental set-up; OSC- Ti:Sa femtosecond oscillator, DL – prism dispersion line for phase precompensation, A – interferometric autocorrelator, PS – pulse shaper with spatial light modulator (SLM), OB – microscope objective, NP – SHG-active nanocrystals deposited on top of a glass plate, TS – translation stage with nanometric resolution, NF – notch filter for second harmonic detection, PCM – photon counting module. (b) Autocorrelation of the shortest precompensated pulse together with the corresponding calculated autocorrelation function. Inset: compensating phase retrieved by the genetic algorithm (GA).

While it has been recently shown that a SHG-active nanoparticle of a size about a few hundreds of nanometers can be used for pulse detection in a nanoscopic version of the FROG technique [15], the effects of manipulation of the excitation beam on SHG emission, i.e., decreasing the time duration of a precompensated pulse as well as structuring its broadband spectrum, have not yet been investigated at the single nanoparticle level with a size well below the wavelength of light. Moreover in this size range phase matching conditions are automatically fulfilled, improving the coherent emission. Here we show that the use of broadband ultrashort laser pulses, precompensated using an automatic genetic algorithm, improves the second harmonic emission from a single nanoparticle of size about 100 nm. It results in a contrast enhancement of the SHG image obtained by raster scanning the sample. In this process, smaller nanoparticles are revealed for a given background. We also manipulate the broadband incident spectrum in a very simple manner to obtain a non-degenerate sum-frequency generation from a single nanoparticle.

2. Experiment

The experiment relies on a home-made titanium doped sapphire (Ti:Sa) femtosecond laser with a 100 nm bandwidth, and an inverted microscope with a high numerical aperture microscope objective ($\times 100$, N.A. = 1.4). The laser spectrum is sufficiently broad to support pulses of approximately 10 fs duration. While methods like MIIPS enable an accurate pulse precompensation [8], our goal was to optimize the pulse phase without performing any preliminary measurement of the phase distortion introduced by all dispersive optical components in the optical path. Since this can be achieved by a simple optimization of the total amount of SHG photons emitted by the nanocrystal, we applied a genetic algorithm [16], to search for the best phase correction on the incident pulse (see inset in Fig. 1).

The genetic algorithm search for the optimal spectral phase of the pulse, was performed with a reference sample, a bulk KTP crystal with one face polished, placed on the cover slip at the focus of the microscope. Under femtosecond beam illumination, the second harmonic signal emitted by the crystal and detected with an avalanche photodiode operated in photon counting regime served as the feedback information in the genetic algorithm procedure. The bulk crystal, instead of a nanocrystal, was selected because it provides a high signal to noise

ratio, which speeds up the search for the optimal phase of the excitation pulse. The phase correction was achieved with two separate systems (Fig. 1.a): (1) a two-prism compressor used for the rough compensation of (mostly quadratic) phase, and (2) a compact pulse shaper using a diffraction grating and a spatial light modulator (SLM) [11]. The SLM-based pulse shaper was used for the genetic algorithm search for the optimal phase. To evaluate the result of this search we estimated the duration of the excitation pulse at the focus of the microscope by recording the interferometric autocorrelation of the pulse using the second harmonic field generated in the KTP nonlinear crystal. The result of the genetic algorithm search leads to a pulse of, approximately, 13 fs duration. (see Fig. 1(b)). Once the optimal pulse shape was found its duration can then be increased to any value by adding, with the SLM, a controlled amount of the second-order phase. The corresponding SHG photon number was then measured as a function of the corresponding pulse duration.

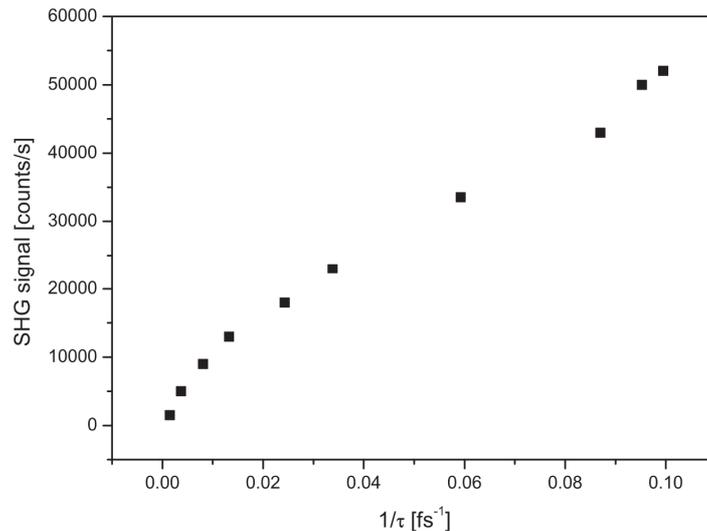


Fig. 2. Detected rate of the SHG from a 100 nm KTP nanocrystal as a function of pulse time duration showing the improvement of the SHG signal with the inverse of the pulse duration.

For a constant average incident power, the SHG signal is expected to scale as the inverse of the duration of the pulse at the microscope focus. Indeed, we observed a linear increase of the SHG signal with the inverse of the time duration, as shown in Fig. 2. However, the measured average slope is approximately 0.7 instead of unity. This is due in part to the broadband spectrum which cannot be perfectly compressed by the SLM due to pixelization of the correction signal and imperfections in spectral wings compensation. Analysis of the data shown in Fig. 2 reveals that the slope is indeed close to unity for long pulses, while it decreases with the pulse duration. Such a behavior is consistent with imperfect phase compensation – even small phase errors become important when the pulse duration approaches the Fourier transform limit. Despite this imperfect phase compensation, the SH count rate is nevertheless improved by almost an order of magnitude, as compared to excitation by standard 100 fs pulses with the same average intensity.

With precompensated pulses, we recorded maps of the SH signal originating from well dispersed KTP nanoparticles (nanoKTP) deposited by spin-coating a colloidal solution on a glass cover-slip [5]. The maps were acquired by raster scanning the sample with a PZT-driven translation stage. Figure 3 shows maps of the same area of the sample recorded with different pulse durations ranging between 200 fs and 13 fs. Firstly, for nanoparticles already visible at 200 fs, a clear increase of the signal-to-noise ratio is observed for shorter pulses. Secondly, Fig. 3 reveals that a higher number of nanoparticles appear in the maps acquired with shorter

pulses, since smaller objects can be detected due to enhanced second harmonic emission. This contrast enhancement is crucial for many practical applications of nonlinear microscopy.

We then focused on the study of an individual KTP nanocrystallite with a size of 120 nm independently measured by an in situ atomic force microscope (see Figs. 4(a) and 4(b))[5]. The associated SHG signal is shown in Fig. 4(c), corresponding to a diffraction-limited spot size. The pulse autocorrelation measured using the same nanocrystallite is shown in Fig. 4(d) proves that the 13-fs pulse in the focus of the microscope is close to the Fourier limit. This observation confirms the efficiency of the phase compensation and gives evidence that all spectral components of the precompensated pulse are converted by the nanoparticle. We note that the bandwidth of the SHG is, for bulk nonlinear crystal, limited by phase matching conditions [17]. However, because of the sub-wavelength dimension of the nanoparticle spectral filtering associated to phase-matching becomes negligible even for ultrashort femtosecond laser pulse.

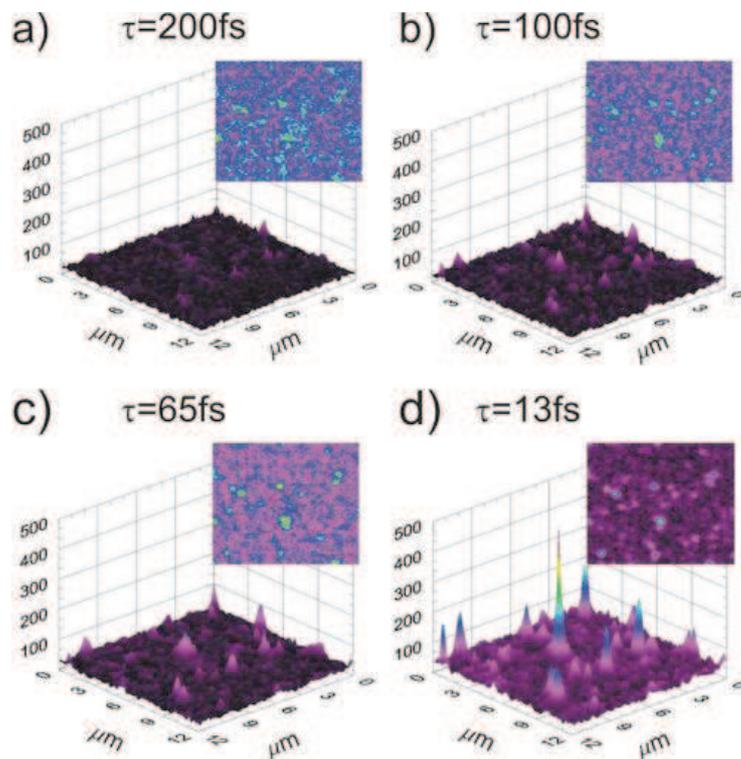


Fig. 3. SHG maps of the same area of the nanoKTP sample. The maps correspond to excitation with pulse durations τ of (a) 200 fs (SNR=2.5), (b) 100 fs (SNR=4), (c) 65 fs (SNR=4.5) and (d) 13 fs (SNR=16). For each pulse duration both a three-dimensional graph of the SH intensity as well as a normalized two-dimensional map are shown.

The broadband nonlinear response opens the way to the coherent control of the different spectral components of the single incident beam in order to manipulate the second-order nonlinear emission [18].

As a proof-of-principle of such spectral manipulation, we used a two-band incident spectrum, containing well-separated but coherent “red” and “blue” parts (see inset of Fig. 5), in order to excite and subsequently filter out a non-degenerate sum-frequency (SF) signal. If we simply assume two average excitation frequencies ω_R and ω_B in the single incident beam, the SF signal is due to a nonlinear polarization of the form [17]:

$$P_i^{\omega_R + \omega_B} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_R - \omega_B; \omega_R, \omega_B) E_j^{\omega_R} E_k^{\omega_B}, \quad (1)$$

where i,j,k stands for x,y,z , the laboratory axes. With two well-separated spectral bands, Eq. (1) shows that we have access to the different polarizations j,k of the driving fields, then select a specific nonlinear coefficient $\chi_{ijk}^{(2)}$, and thus control the direction i of the nonlinear dipole at the generated sum frequency. This can be applied e.g. to enhance the recognition of the nanoparticle-marker in a complex environment, and to investigate the shape dependence of the nonlinear optical response of an individual nanoparticle. Yet another possible future application concerns the measurement of the polarization properties of a femtosecond pulse in the focus of a microscope objective. In principle, the spatial resolution of such a measurement is limited by the minimum size of the nanocrystallite that produces a measurable signal. With sub 100-nm detection limit demonstrated in our experiment we hope to obtain in the future a detailed 3-D map of the polarization in the vicinity of the focus.

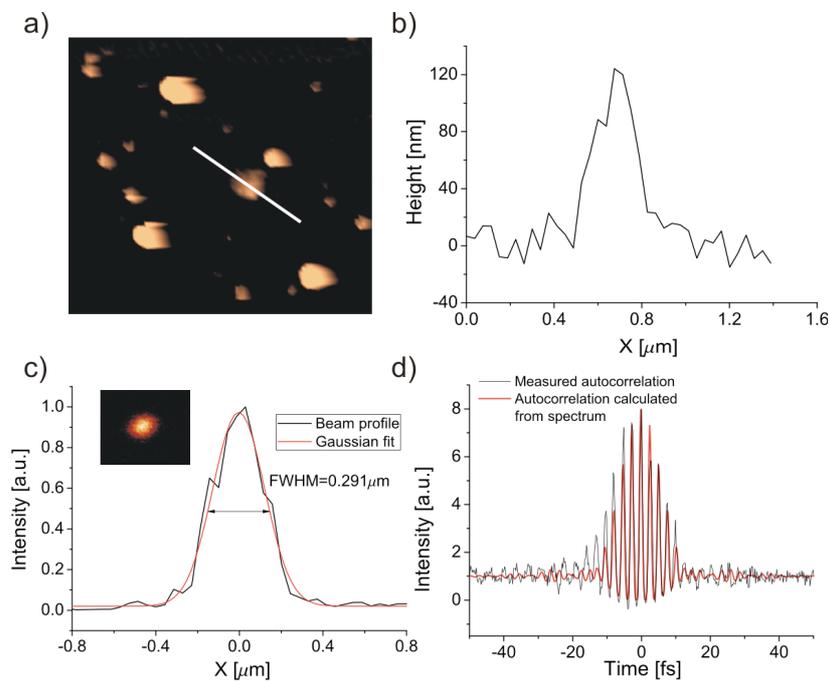


Fig. 4. (a) AFM raster scan of the nanoKTP sample (white bar is 1.4 micrometer long) and (b) associated cross section of the selected nanoparticle giving a size of ≈ 120 nm; (c) Associated second harmonic emission with a diffraction-limited spot; (d) Autocorrelation of the 13-fs pulse measured with the same nanoparticle, together with the theoretical autocorrelation of the Fourier limited pulses calculated from the measured laser spectrum.

As an experimental proof of principle, we performed a simple two-band excitation by blocking a part of the incident pulse spectrum. A bandpass filter is then placed in the detection path to transmit $\omega_R + \omega_B$, and reject both $2\omega_R$ and $2\omega_B$. We checked that excitation with any single spectral band, i.e., ω_R or ω_B , does not produce SF signal. Varying the power of the blue band of the spectrum while keeping fixed the intensity of the red band leads to a linear increase of SFG vs. blue band power (Fig. 5), as expected from Eq. (1). Due to the intrinsic absence of ensemble averaging, this result can be considered as an improved version of Kurtz powder method [19], now applied on a single 100-nm size nonlinear nanoparticle.

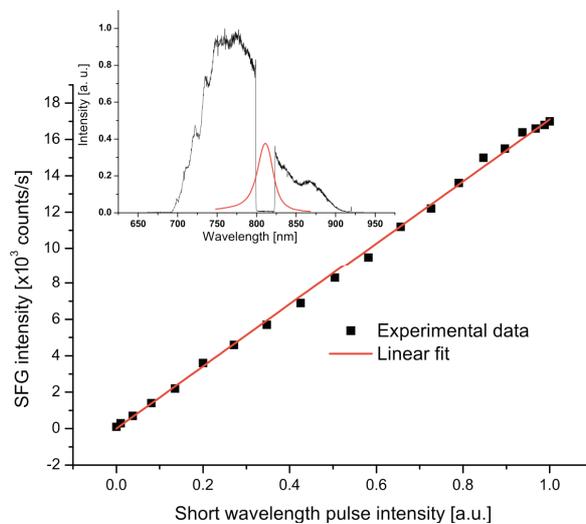


Fig. 5. Coherent sum frequency generation from a single nano-KTP vs the intensity of the blue band. Inset: corresponding pulse spectrum with two distinctive parts “red” and “blue”. The nonlinear response is detected in the sum-frequency band with an interference filter transmission (spectral transmission shown in red). Note that in the latter case the wavelength scale has been multiplied by two.

3. Conclusion and prospects

We have shown that phase-compensated 13-fs infrared pulses generated through the application of a genetic algorithm allow one to gain about one order of magnitude (as compared to 100-fs pulses with the same average intensity) in the SHG emission rate of a noncentrosymmetric single KTP nanocrystal. This leads to efficient optical detection of smaller nanocrystals which appear only when shorter pulses are used. Since there is no phase matching limitation on the bandwidth of the excitation pulses, even shorter (sub-10 fs) pulses can be used to even further enhance the second harmonic signal. Autocorrelation from a nanocrystal with an AFM measured size of about 100 nm has been recorded, showing that pulse characterization can be obtained even on SHG-active nanoparticles of sub-wavelength size. This, coupled to amplitude and phase measurements based on nanoparticle nonlinear emission [15], opens the way to a full near-field characterization of ultra-short pulses.

The broad spectrum of 10-fs pulses can also be tailored to manipulate the non-resonant nonlinear second-order excitation process and extract e.g. a nondegenerate sum-frequency mixing signal generated in a single nanoparticle. In association with polarization spectral modulation [20], this will lead to direct measurement of each of the nanoparticle nonlinear coefficients. This work can be extended to the optical nonlinear response of other nanoparticles and specific single nanostructures [21], and to other nonlinear coherent processes such as four-wave mixing from nanometric-sized coupled gold nanospheres [22], or third-harmonic generation from silver nanoparticles used in cancer research [23]. More prospectively, tailored femtosecond excitation of nonlinear nanoparticles may lead to new insights on nonlinear localization at nanoscale [24,25].

Acknowledgments

This work was supported by the Hubert Curien Program Polonium N° 17793WF. We thank Joseph Lautru for helping in the fabrication of samples with well dispersed nanoKTPs, Philippe Villeval and Dominique Lupinski at Cristal Laser (France) for initial nanoKTP material, and Jacek Waluk, Hubert Piwonski, and Adam Sokolowski for the loan of the microscope.



Efficient production of NV colour centres in nanodiamonds using high-energy electron irradiation

G. Dantelle^{a,c,*}, A. Slablab^a, L. Rondin^a, F. Lainé^b, F. Carrel^b, Ph. Bergonzo^b, S. Perruchas^c, T. Gacoin^c, F. Treussart^a, J.-F. Roch^a

^a Laboratoire de Physique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, 94 235 CACHAN Cedex, France

^b CEA-LIST, CEA/Saclay, 91 191 GIF-SUR-YVETTE Cedex, France

^c Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 PALAISEAU Cedex, France

ARTICLE INFO

Available online 22 December 2009

Keywords:

Diamond
Luminescence
NV centre

ABSTRACT

Nanodiamond powders with an average size of 50 nm have been irradiated using high-energy electron beam. After annealing and chemical treatment, nanodiamond colloidal solutions were obtained and deposited on silica coverslips by spin-coating. The fluorescence of nanodiamonds was studied by confocal microscopy together with atomic force microscopy. We evaluated the proportion of luminescent nanodiamonds as a function of the irradiation duration and showed that large quantities, exceeding hundreds of mg, of luminescent nanodiamonds can be produced within 1 h of electron irradiation.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In diamond, the association of a vacancy with a nitrogen impurity leads to the formation of a luminescent defect, called the NV colour centre [1] and being either neutral (NV⁰) or negatively charged (NV⁻). Both of these centres are photostable and can be detected at the individual level using confocal optical microscopy [2–4]. The unique properties of the NV-centres lead to various applications. They have indeed demonstrated their great potential as a reliable single-photon source [5] for quantum optics [6] and for spin-based quantum information processing [7]. When produced in nanodiamonds, they can be used as fluorescent markers for biological applications [8,9].

Using a top-down approach, the size of diamond particles has been reduced and particles of a few nanometers can be reliably obtained [10]. Though the procedure to produce small and mono-disperse diamond particles is now well established, the creation of NV-centres of a given type, either negatively charged or neutral, in nanometer-size diamond particles remains challenging. Recently, Chang et al. [11] reported a route to reach mass-production of luminescent nanodiamonds using He⁺ ion irradiation. Parallel to this work, we report on a method which allows us to produce large quantities (few hundreds of mg) of luminescent nanodiamonds using high-energy electron irradiation.

2. Experimental section

High-pressure high-temperature (HPHT) commercial diamond nanocrystalline powder (Van Moppes, SYP 0–0.05) was used for this work. Approximately, 500 mg of this powder was placed in a glass bottle and irradiated with a 13.9-MeV electron beam (Saphir facility, CEA/Saclay) for various periods of time, corresponding to an irradiation duration Δt varied from 2 to 60 min. The irradiated nanodiamond powders were then annealed for 2 h at 800 °C, under vacuum. The annealed powders were treated by a mixture of H₂O₂ : H₂SO₄ (1:3 vol) for 15 min. After several washing with ultra-pure water using centrifugation, aqueous colloidal solutions of dispersed nanodiamonds were obtained. A few drops of ammoniac were added to the solutions to keep them stable for several weeks (see insert in Fig. 1). The size dispersion of the colloidal solutions was characterized by Dynamic Light Scattering (DLS). After irradiation and annealing, the average size of the nanodiamonds was found to be 45 nm (Fig. 1). This value is similar to the specified size of the commercial powder, which proves that the after-annealing chemical process is efficient to remove the aggregates between the processed nanoparticles.

The nanodiamonds were deposited on the surface of silica coverslips following two different methods:

1. The first method consists in directly spin-coating the nanodiamonds on coverslips that were preliminary washed in a H₂O₂ : H₂SO₄ (1:3 vol) cleaning bath. The surface density of nanodiamonds depends on their initial concentration in the colloidal solution.

* Corresponding author at: Laboratoire de Physique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, 94 235 CACHAN Cedex, France. Tel.: +33169334762.

E-mail address: geraldine.dantelle@polytechnique.edu (G. Dantelle).

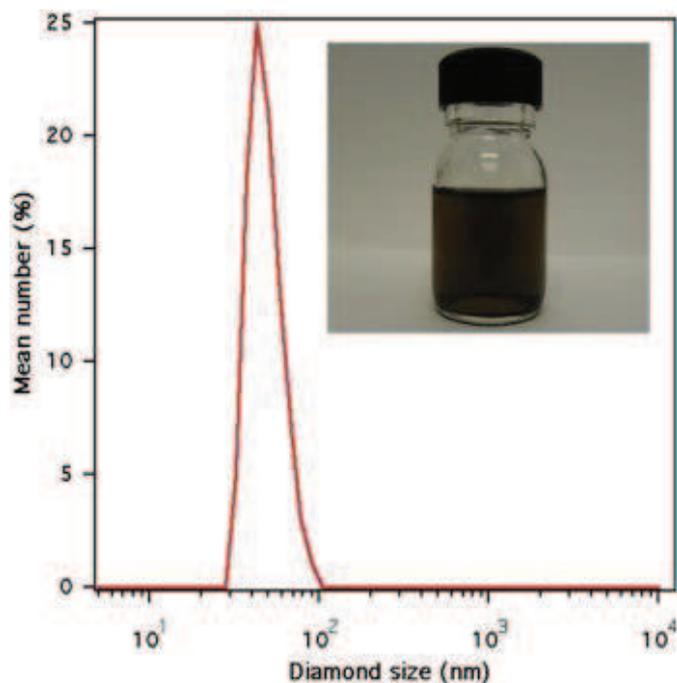


Fig. 1. Particle size measurement by DLS for the colloidal solution shown in insert, and corresponding to the SYP 0–0.05 nanodiamond powder after irradiation, annealing and dispersion in an aqueous solution.

2. The second method requires the use of a cationic polymer (poly diallylmethyl-ammonium chloride). The coverslips are first washed in a $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3 vol) cleaning bath, then dipped in the cationic polymer solution for 10 min. Then, the coverslips are washed and dipped in the nanodiamond solution between 1 and 10 min. Depending on the dipping duration, the surface density of deposited nanodiamonds varies.

The films were characterized using a scanning electron microscope ($V = 5 \text{ keV}$, $5 \mu\text{A}$) and were imaged using a home-built confocal microscope associated with an Atomic Force Microscope (AFM, Asylum Research MFP-3D-BIO). For the latter imaging setup, a 532-nm excitation laser beam was focused onto a nanodiamond through an oil-immersion microscope objective (numerical aperture of 1.4), with varying excitation power from 0.1 to 10 mW. The photoluminescence (PL) was detected either by a photon-counting recording system or by a CCD camera mounted at the output of an imaging spectrograph. A Hanbury Brown and Twiss setup was used to record the time intensity correlation function $g^{(2)}(\tau)$, allowing the determination of the number of emitting centers per nanodiamond [10].

3. Dispersion of nanodiamonds onto silica substrates

Starting from a concentrated colloidal solution (see the insert of Fig. 1), the nanodiamonds were deposited onto the silica coverslips using the two methods previously described in the experimental section. SEM images of the two types of nanodiamond films are shown on Fig. 2a and b.

The polymer method appears as an adequate method to obtain well-dispersed nanodiamonds on a large scale. However, the particle surface density of the particular sample (see Fig. 2 b) is too dense for optical studies at the level of a single particle, due to the $\approx 300\text{-nm}$ optical diffraction limit of the confocal microscope. Using diluted colloidal solutions, we prepared other films by

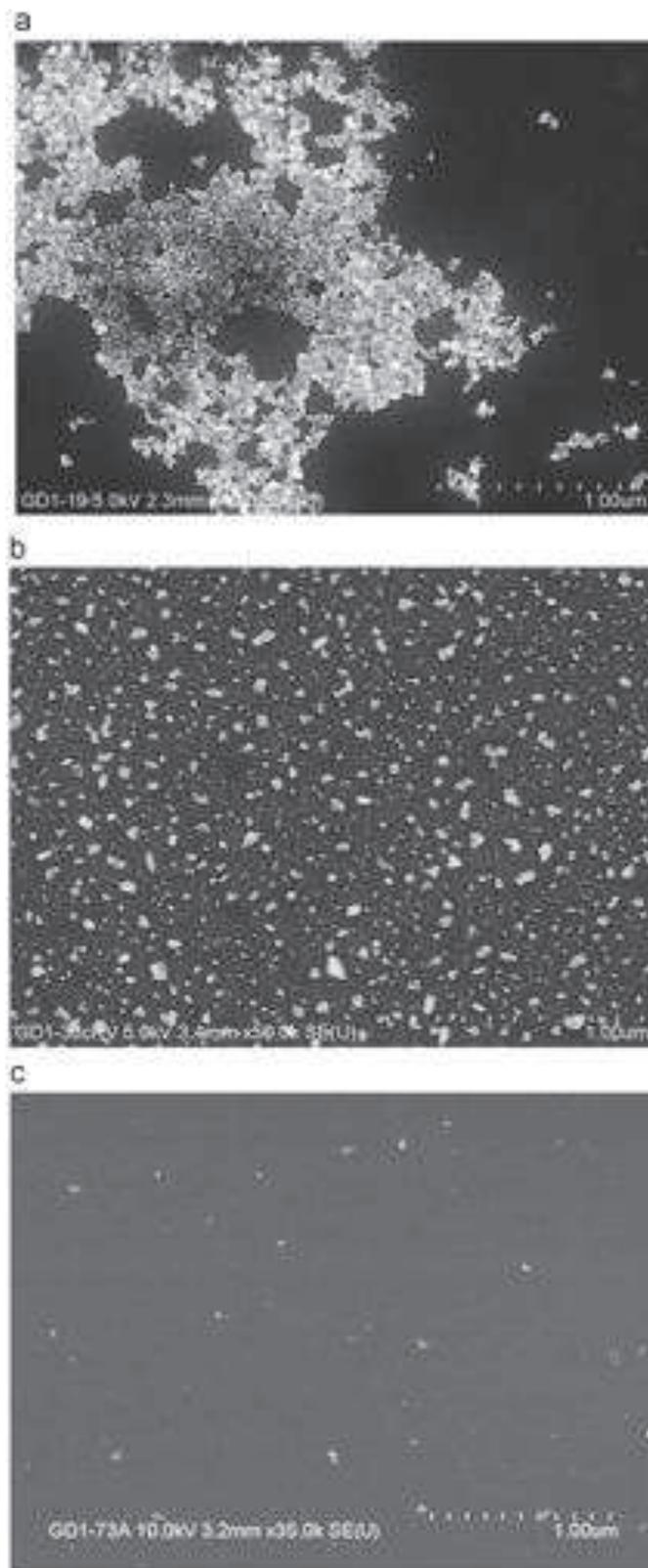


Fig. 2. SEM images of nanodiamonds deposited on a silica coverslip: (a) direct spin-coating of the nanodiamond colloidal solution; (b) spin-coating realized after preliminary treatment of the coverslip with a cationic polymer; and (c) spin-coating starting with a diluted colloidal solution.

spin-coating and using the polymer pre-treatment of the coverslips. Fig. 2 c shows such a spin-coated film with much less aggregates and in which single particles can be isolated and

independently optically addressed. Note that for the photoluminescence experiments reported hereafter, the spin-coating method was used as the presence of the polymer leads to a luminescent background.

4. Study of photoluminescence of nanodiamonds as a function of their irradiation duration

Photoluminescence of commercial nanodiamonds that were neither irradiated nor annealed was first studied. A small proportion (about 2–5%) of nanodiamonds was found to be luminescent. However, we noticed that the photoluminescence of those nanodiamonds was unstable, even after annealing at 800 °C for 2 h. Photoluminescence of nanodiamonds, which were irradiated by the high-energy electron beam, was then investigated. The formation of NV-centres was studied as a function of the irradiation duration Δt .

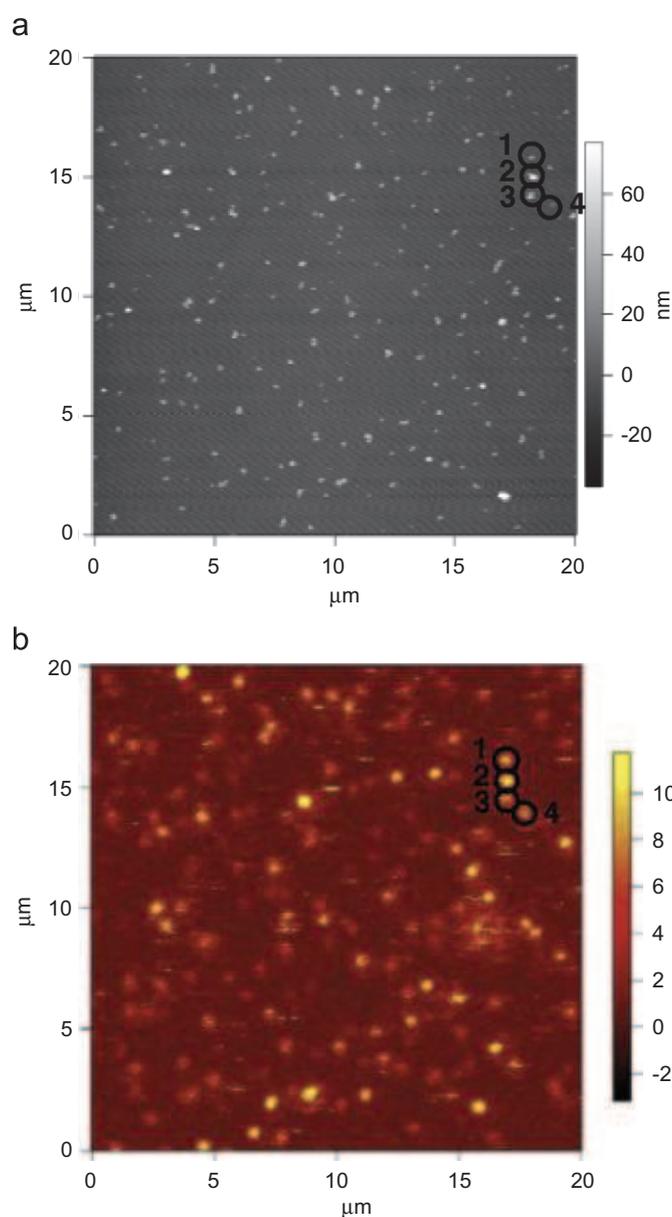


Fig. 3. (a) AFM image of a deposited film of nanodiamonds that have been irradiated for 20 min using a ~ 14 -MeV electron beam and (b) corresponding PL image simultaneously recorded in the raster scan of the sample.

For four samples, respectively, corresponding to $\Delta t = 2, 10, 20$ and 60 min, the confocal photoluminescence scans and the corresponding AFM scans were recorded simultaneously. As an example, Fig. 3 shows the simultaneous AFM and PL images of a diamond film elaborated using a diamond powder irradiated for 20 min. On this example, one can notice that it is possible to locate the nanodiamonds on the AFM image and to associate with almost each of them a bright luminescent spot. In the $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ area of the sample raster scan, we evaluated the number of nanodiamonds via the AFM image and the associated number of luminescent spots in the PL image. We determined that, for this 20-min irradiated sample, about 65% of the nanodiamonds were luminescent.

The same study was performed on nanodiamonds that were irradiated for $\Delta t = 2, \Delta t = 10$ and $\Delta t = 60$ min. The values are reported in Table 1. We came to the conclusion that the proportion of luminescent diamond nanoparticles increases with the increase in the irradiation duration, going from about 40% for the 2-min irradiation time to nearly 90% for the 60-min irradiation time (Fig. 4).

In addition to the evaluation of the proportion of luminescent nanodiamonds, the type of emitters (either (NV^0) or (NV^-)) and the number of emitters in the nanodiamonds can be both determined. In the four samples, we found both NV^- and NV^0 centres. We thoroughly studied the sample resulting from the 20-min irradiation time. Out of

Table 1

Evaluation of the proportion of luminescent nanodiamonds in $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ area, as a function of the electron irradiation duration Δt .

| Irradiation duration Δt (min) | Proportion of luminescent nanodiamonds (%) |
|---------------------------------------|--|
| 2 | ~40 |
| 10 | ~48 |
| 20 | ~65 |
| 60 | ~88 |

^a Uncertainties come from the fact that some nanodiamonds are too close to each other to be distinguished by AFM.

^b Uncertainties come from the fact that there are some weak luminescent spots.

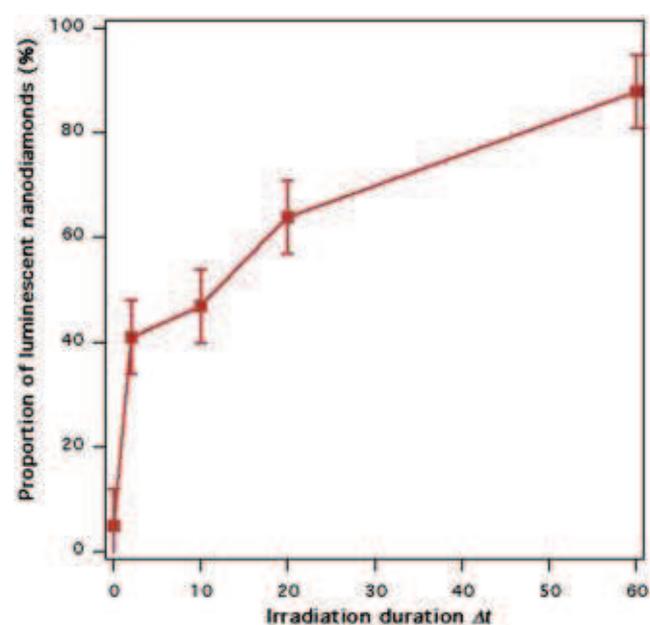


Fig. 4. Proportion of luminescent nanodiamonds deposited on a coverslip as a function of the irradiation duration Δt .

25 fully characterized luminescent nanodiamonds, we found 6 single emitters, corresponding to 5 NV^0 centres and 1 NV^- centre. Considering all nanodiamonds (and not only those with single emitters), a NV^0/NV^- ratio was evaluated to be $\simeq \frac{60}{40}$. In the other samples irradiated for $\Delta t = 2$, $\Delta t = 10$ and $\Delta t = 60$ min, the NV^-/NV^0 ratio was found to be similar. Therefore, the duration of the ~ 14 -MeV electron irradiation does not seem to have any influence on the NV^0/NV^- ratio, at least within this timescale. Contrary to the bulk diamond case where the NV^0/NV^- ratio can be controlled by tuning the He^+ ion irradiation conditions [12], the creation of NV^- over NV^0 cannot be favoured in 50-nm sized nanodiamond powder under high-energy electron irradiation.

5. Conclusion

High-energy electron irradiation and annealing of 50 nm HTHP nanodiamonds lead to the efficient production of NV^- centres on large quantities of nanodiamond powder. We demonstrated that about 500 mg of nanodiamond powder can be irradiated in one shot of a rather short duration, less than 1 h. This irradiation results in highly luminescent nanodiamonds with a size smaller than 50 nm.

References

- [1] G. Davies, M.F. Hamer, Proc. R. Soc. Lond. A 348 (1976) 285.
- [2] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, Science 276 (1997) 2012.
- [3] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, P. Grangier, Opt. Lett. 25 (2000) 1294.
- [4] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 290.
- [5] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, P. Grangier, Eur. Phys. J. D 18 (2002) 191.
- [6] V. Jacques, E. Wu, F. Grosshans, F. Treussart, P. Grangier, A. Aspect, J.-F. Roch, Science 315 (2007) 966.
- [7] J. Wrachtrup, F. Jelezko, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S807.
- [8] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, W. Fann, PNAS 104 (2007) 727.
- [9] O. Faklaris, D. Garrot, V. Joshi, F. Druon, J.-P. Boudou, T. Sauvage, P. Georges, P.A. Curmi, F. Treussart, Small 4 (2008) 2236.
- [10] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, J.-F. Roch, Physica B 376 (2006) 926.
- [11] Y.R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 284.
- [12] F.C. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z.Y. Wang, D. Jaksch, R.A. Taylor, I.A. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A.D. Greentree, D.N. Jamieson, S. Praver, Diamond Rel. Mat. 16 (2007) 1887.



Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds

L. Rondin,¹ G. Dantelle,^{1,2,*} A. Slablab,¹ F. Grosshans,¹ F. Treussart,¹ P. Bergonzo,³ S. Perruchas,² T. Gacoin,² M. Chaigneau,⁴ H.-C. Chang,⁵ V. Jacques,^{1,†} and J.-F. Roch¹

¹Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, ENS Cachan, UMR CNRS 8537, F-94235 Cachan, France

²Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, UMR CNRS 7643, F-91128 Palaiseau, France

³LIST, Diamond Sensors Laboratory, CEA, F-91191 Gif-Sur-Yvette, France

⁴Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, Ecole Polytechnique, UMR CNRS 7647, F-91128 Palaiseau, France

⁵Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 106, Taiwan

(Received 20 August 2010; revised manuscript received 2 September 2010; published 28 September 2010)

We present a study of the charge state conversion of single nitrogen-vacancy (NV) defects hosted in nanodiamonds (NDs). We first show that the proportion of negatively charged NV⁻ defects, with respect to its neutral counterpart NV⁰, decreases with the size of the ND. We then propose a simple model based on a layer of electron traps located at the ND surface which is in good agreement with the recorded statistics. By using thermal oxidation to remove the shell of amorphous carbon around the NDs, we demonstrate a significant increase in the proportion of NV⁻ defects in 10 nm NDs. These results are invaluable for further understanding, control, and use of the unique properties of negatively charged NV defects in diamond.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.115449

PACS number(s): 78.67.-n, 81.05.uj, 81.07.-b, 71.55.-i

The negatively charged nitrogen-vacancy (NV⁻) defect in diamond has received considerable interest over the last decade owing to its perfect photostability and to its ground-state electron spin properties, which combine a long coherence time¹ and the ability to undergo spin-sensitive optical transitions under ambient conditions.^{2,3} Such properties are at the heart of a wide range of emerging technologies, from imaging in life science,⁴⁻⁶ to high-resolution magnetic sensing^{7,8} and quantum information processing.⁹⁻¹¹ For most of these applications, it is essential to use NV⁻ defects as close as possible to the diamond surface, either to enhance the sensitivity of diamond-based magnetic sensing or to efficiently couple the NV⁻ defect photoluminescence (PL) to a photonic waveguide or a microcavity.^{12,13} This condition can be fulfilled by considering NV⁻ centers hosted in a nanodiamond (ND) (Refs. 4, 14, and 15) or created by shallow implantation in a single-crystal bulk diamond.¹⁶ However, it was recently reported that the preferred charged state of NV defects close to the diamond surface is the neutral state^{16,17} NV⁰, which does not exhibit the appealing optical and spin properties of its negatively charged counterpart. It is then highly desirable to understand the processes leading to charge state conversion with the aim of producing efficiently NV⁻ color centers close to a diamond surface.

In this context, we investigate the charge state conversion of single NV defects hosted in NDs of variable size. Since NV⁰ and NV⁻ defects can be discriminated through their photoluminescence spectrum (Fig. 1), we determine the proportion $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ of negatively charged NV⁻ defects found in an ensemble of NDs containing individual NV color centers, as a function of the ND size. The measurements are done with a confocal microscope combined with an atomic force microscope (AFM). We show that $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ decreases with the ND size, indicating that surface-related effects play a significant role in charge state conversion between NV⁻ and NV⁰. Many studies have indeed established that various impurities at a diamond surface can strongly modify the charge transport properties near the surface.¹⁸ In the specific case of irradiated

and annealed diamond, graphitic related defects formed on the diamond surface are possible electron trap candidates¹⁹ which can ionize donors required for an efficient conversion of the NV defects into the negatively charged state.¹⁶ Following Ref. 16, a simple scheme is then proposed for modeling the experimental observations. By removing graphitic-related defects through thermal oxidation,²⁰ we finally show that the proportion of NV⁻ defects relative to their neutral NV⁰ charge state can be strongly enhanced, especially in the smallest NDs.

We started from commercially available diamond nanocrystals with different particle size distributions (SYP 0.05 and 0.1, Van Moppes SA, Geneva). Such nanocrystals are produced by milling-type-Ib high-pressure high-temperature diamond crystals with a high nitrogen content ($[N] \approx 200$ ppm). The formation of NV defects was carried out using high-energy (13.6 MeV) electron irradiation²¹ followed

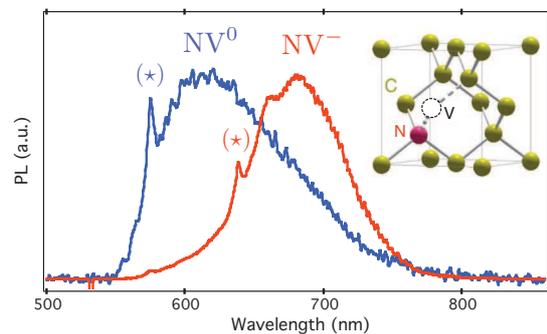


FIG. 1. (Color online) PL spectra (normalized to their respective maximum value) of single NV⁻ [red (gray) curve] and NV⁰ [blue (dark gray) curve] color centers in nanodiamonds. The zero-phonon line (\star symbols) of NV⁻ (respectively, NV⁰) emission is located at 637 nm (respectively, 575 nm). The inset shows the atomic structure of the NV defect, consisting of a substitutional nitrogen atom (N) associated to a vacancy (V) in an adjacent lattice site of the diamond crystalline matrix.

by annealing at 800 °C under vacuum during 2 h. The electron irradiation creates vacancies in the diamond matrix while the annealing procedure activates the migration of vacancies to intrinsic nitrogen impurities, leading to NV defect bonding.^{22,23} After annealing, the irradiated NDs were cleaned using a “piranha” solution which is a strong oxidizer intended to purify the ND surface.²⁴ After sonication and washing with distilled water, aqueous colloidal solutions of dispersed NDs were obtained. A few drops of ammonium hydroxide were then added to the solutions to keep them stable for several weeks. NDs were finally deposited by spin coating onto a piranha-cleaned silica coverslip.

With the aim of studying the effect of the ND size on the charged state of NV defects, two solutions of irradiated NDs with different size distributions were prepared. These solutions correspond to a respective mean size of 35 nm (SYP 0.05) and 65 nm (SYP 0.1), as determined by dynamic light scattering measurements. Due to the broad size distribution, NV defects in NDs with size ranging from 10 to 100 nm could be investigated with these two primary solutions.

The photoluminescence properties of NV defects hosted in NDs were studied using a scanning confocal microscope integrated with an AFM, as shown in Fig. 2. A laser operating at 532 nm wavelength was tightly focused onto the sample through a high numerical aperture microscope objective ($\times 60$, NA=1.35). The photoluminescence emitted by NV defects was collected by the same objective and spectrally filtered from the remaining pump light. Following standard confocal detection scheme, the collected light was then focused onto a 50- μm -diameter pinhole and directed either to a photon counting detection system for light intensity measurement or to an imaging spectrograph allowing to distinguish between the NV^- and NV^0 emission (see Fig. 1). In addition, the AFM was used to record topography images of the sample, thus providing a direct *in situ* measurement of the ND size. For each photoluminescent ND, the emission spectrum and the ND size were measured, allowing to correlate the size to the charge state of the NV defects.

In order to avoid possible bias in the statistics, the whole study was restricted to NDs hosting single NV defect. The unicity of the emitter was systematically checked using photon correlation measurements. Since after the emission of a first photon, it takes a finite time for a single emitter to be excited again and then emit a second photon, a dip around zero delay $\tau=0$ appears in the normalized second-order correlation function

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (1)$$

where $I(t)$ is the photoluminescence intensity at time t . The later function is deduced from the histogram of time delays τ between two consecutively detected photons, recorded by using two avalanche photodiodes placed on the output ports of a beamsplitter, following the standard Hanbury Brown and Twiss scheme [see Fig. 2(a)]. The observation of an anticorrelation effect at zero time delay, $g^{(2)}(0) < 0.5$, is the signature that a single NV defect is addressed [see Fig. 2(d)].²⁵

For a set of single NV defects, the emission spectrum and the ND size were measured. Single NV^0 and NV^- defects

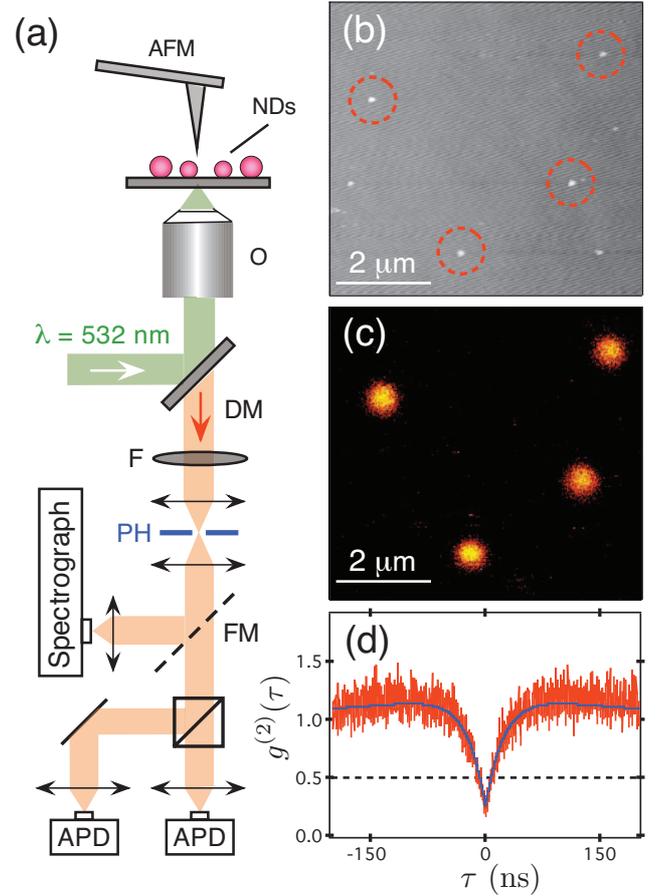


FIG. 2. (Color online) (a) Sketch of the experimental setup combining an atomic force microscope (AFM, Asylum Research MFP-3D-BIO) with an inverted confocal microscope. NDs: nanodiamonds; O: oil immersion microscope objective (Olympus, $\times 60$, NA=1.35); DM: dichroic beamsplitter; F: 580 nm long-pass filter; PH: 50- μm -diameter pinhole; FM: flip mirror directing the collected photoluminescence either to an imaging spectrograph equipped with a back-illuminated cooled charge-coupled-device array, or to a Hanbury Brown and Twiss interferometer consisting of two silicon avalanche photodiodes placed on the output ports of a 50/50 beamsplitter. [(b) and (c)] Photoluminescence raster scan of the sample (c) with the corresponding topography image (b). Red dotted circles indicate NDs hosting NV defects. The correspondence between the two images can be easily inferred. (d) Typical second-order autocorrelation function $g^{(2)}(\tau)$ recorded for a single NV defect in a diamond nanocrystal.

were then sorted according to their photoluminescence spectrum, in order to infer the proportion $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ of negatively charged NV^- defect as a function of the ND size. The results of this experiment give a clear evidence that $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ drastically decreases with the ND size (see Fig. 3). Indeed, for 100 nm nanocrystals $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ is close to unity but decreases to 40% for 20 nm NDs. We noted that no blinking was observed in the photoluminescence intensity for all studied NV defects. In addition, all the measurements were performed while exciting NV defects below the saturation, in order to avoid photoionization effects.^{26,27}

In the following, we introduce a simple model in order to

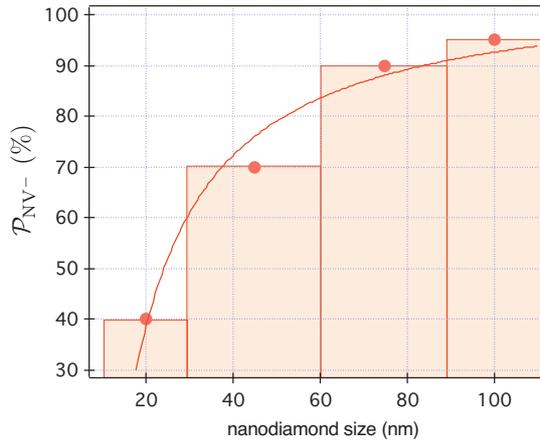


FIG. 3. (Color online) Proportion of negatively charged NV⁻ defects $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ as a function of the size of the photoluminescent ND. The statistics is determined from a set of 146 single NV defects and the size binning in the histogram was adapted in order to have an approximately equal number of investigated color centers per size slot. The red solid line is a fit of the data using Eq. (6).

explain the experimental observations. After the electron irradiation, the vacancies migrate upon annealing at 800 °C and can be trapped by a substitutional nitrogen atom, thus forming a neutral NV⁰ defect according to the reaction



In order to convert the defect into its negatively charged state NV⁻, it is widely accepted that an additional electron donor located in the vicinity of the NV defect is required.^{28,29} Since the most abundant electron donors in type Ib diamond are substitutional nitrogen atoms, the process leading to the formation of NV⁻ defect involves a second nitrogen atom and can be described by the “chemical” reaction,³⁰

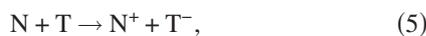


which can be characterized by an equilibrium constant K defined as

$$K = \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}[\text{N}^+]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^0]_{\text{eq}}[\text{N}]_{\text{eq}}}, \quad (4)$$

where $[i]_{\text{eq}}$ represents the volumic concentration of the chemical species i inside the ND.

In addition, we consider that extra electrons provided by the substitutional nitrogen atoms can be captured by electron traps T located at the ND surface. This antagonist effect can be due to graphitic defects associated to a sp^2 -hybridized carbon layer created at the ND surface during electron irradiation and annealing.¹⁹ Consequently, a part of nitrogen impurities can be ionized by this electronic depletion layer according to the reaction



which prevents the nitrogen impurities to donate the required electron allowing to convert the NV defect into its negatively charged state, as represented by Eq. (2).

In the following, we assume that reaction (5) is total. Fur-

thermore, the content of NV defects per unit volume is supposed to be much smaller than all the other chemical species. This assumption is verified in our experimental conditions since the study was limited to NDs hosting single NV defects. When the initial volumic content of traps is such that $[\text{T}]_i > [\text{N}]$, all the nitrogen atoms are ionized and the charge state conversion characterized by reaction (2) becomes fully inefficient. On the other hand if $[\text{T}]_i < [\text{N}]$, the content of ionized nitrogen at equilibrium $[\text{N}^+]_{\text{eq}}$ is fixed by reaction (5), i.e., $[\text{N}^+]_{\text{eq}} = [\text{T}]_i$ and $[\text{N}]_{\text{eq}} = C_0 - [\text{T}]_i$, where $C_0 = [\text{N}]_{\text{eq}} + [\text{N}^+]_{\text{eq}}$ is the total nitrogen concentration.

Since the electron traps are assumed to be located at the ND surface, their equivalent volumic content can be written as $[\text{T}]_i = \sigma_{\text{T}}/a$, where a is the characteristic size of the ND and σ_{T} the trap surface density. Using Eq. (4), the proportion of negatively charged NV defects $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ is then given by

$$\mathcal{P}_{\text{NV}^-} = \frac{[\text{NV}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NV}^-]_{\text{eq}} + [\text{NV}^0]_{\text{eq}}} = 1 - \frac{1}{1 + K \left(\frac{a}{a_t} - 1 \right)}, \quad (6)$$

where $a_t = \sigma_{\text{T}}/C_0$ is a threshold size. If $a \gg a_t$, the number of nitrogen atoms is much higher than the number of electron traps, leading to $\mathcal{P}_{\text{NV}^-} = 1$. Conversely, in the limit where $a = a_t$, i.e., $C_0 = [\text{T}]_i$, all the nitrogen atoms are ionized by the surface traps, thus preventing the formation of any negatively charged NV defect in the nanocrystal and $\mathcal{P}_{\text{NV}^-} = 0$. Using Eq. (6) as a fitting function, a good agreement with experimental data points is achieved for $K = 1.0 \pm 0.5$ and $a_t = 14 \pm 1$ nm (see Fig. 3). Considering a 200 ppm nitrogen content, which corresponds approximately to 0.04 nitrogen atoms per cubic nanometer, the result of the fit leads to a surface density of electron traps $\sigma_{\text{T}} \approx 0.5$ nm⁻².

As already mentioned, graphitic related defects formed on the nanodiamond surface during electron irradiation and annealing are possible electron trap candidates.¹⁹ In order to check the presence of graphitic shells or amorphous carbon layer, the composition of the studied NDs was analyzed by recording their Raman spectra. As shown in Fig. 4(a) [red (gray) line], the sp^2 -hybridized carbon is evidenced through a broad D line at 1350 cm⁻¹ and a broad G band around 1600 cm⁻¹, while the diamond core gives the usual sharp Raman line at 1335 cm⁻¹.³¹ This result indicates that a significant content of sp^2 carbon was partly covering the ND surface, even after acid cleaning with the piranha solution.

According to the previously developed model, the proportion of negatively charged NV defect in NDs might be improved by reducing the surface density σ_{T} of electron traps. For that purpose, the graphitic shell which could be associated to the electronic depletion layer at the ND surface can be efficiently removed through surface oxidation. This can be achieved with a repetitive cleaning with a strong acid treatment, using a mixture of sulfuric, nitric, and perchloric acids.¹⁴ Another method, which does not require the use of toxic or aggressive chemicals, consists in heating NDs in air.^{4,32,33} This procedure leads to oxidation of sp^2 -hybridized carbon (graphite and disordered carbon), thus resulting in a higher purity of sp^3 -bonded carbon (diamond).³⁴ In the following, we check if the proportion of negatively charged

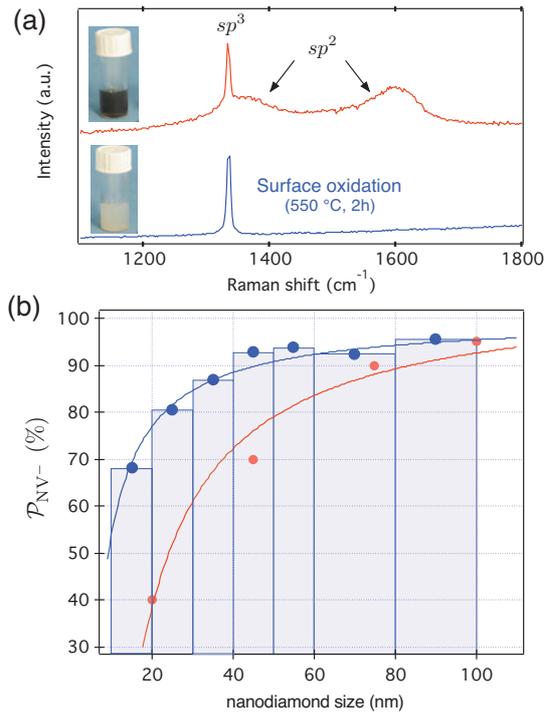


FIG. 4. (Color online) (a) Raman spectra associated with NDs cleaned with a piranha solution after electron irradiation and annealing (upper red curve) and with subsequent air oxidation at 550 °C during 1 h (bottom blue curve). The G band at 1600 cm^{-1} and the D band between 1250 and 1450 cm^{-1} are associated to sp^2 -hybridized carbon atoms. Air oxidation leads to a higher purity of sp^3 -bonded carbon since both the D band and the G band are suppressed. Insets show the pictures of the aqueous colloidal solutions before and after air oxidation. (b) Proportion of negatively charged NV^- defects $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ as a function of the ND size after air oxidation [blue (dark gray) points]. The statistics is built from a set of 183 single NV centers. The blue (dark gray) solid line is a fit obtained using Eq. (6). The red (gray) points are reproduced from Fig. 3 for comparison.

NV^- defect is modified after elimination of sp^2 -bonded carbon with air oxidation. For that purpose, the same colloidal solutions of NDs were oxidized in air at 550 °C during 2 h. We note that the stability of the ND aqueous suspensions remained unchanged after this surface oxidation.

The efficiency of the surface oxidation was first analyzed by recording the Raman spectrum of the oxidized NDs. As shown in Fig. 4(a) [blue (dark gray) curve], the spectral features related to sp^2 -bonded carbon are greatly suppressed. The effect of surface oxidation was also confirmed by the color of the solution of NDs, which became whitish after air oxidation [see insets in Fig. 4(a)].³² In addition, the surface oxidation led to a size reduction in the NDs.³⁵ Using dynamic light scattering, the mean value of the size distribution was found to be reduced from 35 nm (respectively, 65 nm) to

27 nm (respectively, 53 nm) for the solution of SYP 0.05 (respectively, SYP 0.1).

From a set of single NV defects in oxidized NDs, we inferred the proportion $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ of negatively charged NV^- defects as a function of the ND size [Fig. 4(b)]. As previously observed, $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ decreases with the ND size. However, the proportion of NV^- defects found in small NDs is strongly enhanced compared to the nonoxidized ND solution. Indeed, $\mathcal{P}_{\text{NV}^-}$ reaches 70% for near 10 nm NDs, which is two times larger than the result obtained for nonoxidized NDs (see Fig. 3). By fitting the data with Eq. (6), a good agreement is found with parameters $K=1.4 \pm 0.4$ and $a_t=6 \pm 1$ nm which corresponds to a surface density of charge traps $\sigma_T \approx 0.25 \text{ nm}^{-2}$. This value is twice smaller than the one obtained for nonoxidized NDs. According to modifications in the Raman spectra, we assume the existence of other trapping sites inside the nanocrystal volume, being, for instance, associated to dislocations of the diamond matrix or to extended defects formed by vacancies during the annealing process.^{16,36}

Finally, we note that the photoluminescence intensity of single NV defects in oxidized NDs was improved by roughly fourfold and the excited-state lifetime was found longer, as recently reported in the context of ensemble measurements.³⁴ Both effects can be understood by considering the layer of sp^2 -hybridized carbon atoms as a photoluminescence quencher. However, a quantitative study of the modifications of the photoluminescence properties of the NDs can be hardly done since both the emission intensity and the excited-state lifetime depend on the dipole orientation of the NV defect which is randomly distributed over each ND.

To summarize, we have reported a study of surface-induced charge state conversion of single NV defects hosted in NDs. This study illustrates the influence of surface-related defects associated with sp^2 -hybridized carbon on the charge state of the NV color center. A simple model led to a threshold size for NDs hosting negatively charged NV^- defects, which is directly related to the surface density of electron traps. By using a thermal oxidation allowing to remove the shell of amorphous carbon around the NDs, we demonstrated that this threshold size can be significantly reduced, thus leading to an enhancement of the proportion of negatively charged NV^- defect in NDs of near 10 nm size. These results are invaluable for further understanding, control, and use of the unique properties of negatively charged NV defects in diamond, from high-resolution magnetic sensing to bioimaging.

The authors acknowledge F. Jelezko for fruitful discussions. They gratefully thank F. Lainé and F. Carrel for the use of the SAPHIR electron irradiation facility of CEA-LIST. This work was supported by the European Commission project EQUIND (Sixth Framework Program, Grant No. IST-034368) and the NaroSci-ERA NEDQIT project, by the Agence Nationale de la Recherche through the DIAMAG and NADIA projects, and by C’Nano Île-de-France.

*geraldine.dantelle@polytechnique.edu

†vjacques@lpqm.ens-cachan.fr

- ¹G. Balasubramanian, P. Neumann, D. J. Twitchen, M. L. Markham, R. Kolesov, N. Mizuoichi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tisler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nature Mater.* **8**, 383 (2009).
- ²F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- ³N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars, *Phys. Rev. B* **74**, 104303 (2006).
- ⁴Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, and W. Fann, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 284 (2008).
- ⁵O. Faklaris, V. Joshi, T. Irinopoulou, P. Tauc, M. Sennour, H. Girard, C. Gesset, J.-C. Arnault, A. Thorel, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, and F. Treussart, *ACS Nano* **3**, 3955 (2009).
- ⁶V. Vajjayanthimala and H.-C. Chang, *Nanomedicine* **4**, 47 (2009).
- ⁷G. Balasubramanian, I.-Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nature (London)* **455**, 648 (2008).
- ⁸J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, *Nature (London)* **455**, 644 (2008).
- ⁹R. Hanson, V. V. Dobrovitski, A. E. Feiguin, O. Gywat, and D. D. Awschalom, *Science* **320**, 352 (2008).
- ¹⁰L. Jiang, J. S. Hodges, J. R. Maze, P. Maurer, J. M. Taylor, D. G. Cory, P. R. Hemmer, R. L. Walsworth, A. Yacoby, A. S. Zibrov, and M. D. Lukin, *Science* **326**, 267 (2009).
- ¹¹P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M. L. Markham, D. J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nat. Phys.* **6**, 249 (2010).
- ¹²M. Barth, N. Nüsse, B. Löchel, and O. Benson, *Opt. Lett.* **34**, 1108 (2009).
- ¹³P. E. Barclay, K. M. C. Fu, C. Santori, and R. G. Beausoleil, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 191115 (2009).
- ¹⁴J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, M. Borsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *ACS Nano* **3**, 1959 (2009).
- ¹⁵C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, R. L. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin, and J. R. Rabeau, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 345 (2010).
- ¹⁶C. Santori, P. E. Barclay, Kai-Mei C. Fu, and R. G. Beausoleil, *Phys. Rev. B* **79**, 125313 (2009).
- ¹⁷F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J.-F. Roch, *Physica B* **376-377**, 926 (2006).
- ¹⁸C. E. Nebel, B. Rezek, and D. Shin, in *Physics and Applications of CVD Diamond*, edited by S. Koizumi, C. E. Nebel, and M. Nesládek (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008), pp. 93–127.
- ¹⁹J. Ristein, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1129 (2000).
- ²⁰K.-M. C. Fu, C. Santori, P. E. Barclay, and R. G. Beausoleil, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121907 (2010).
- ²¹SAPHIR electron irradiation facility, CEA-LIST, CEA/Saclay, Gif-sur-Yvette, France.
- ²²G. Davies and M. F. Hamer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **348**, 285 (1976).
- ²³Y. Mita, *Phys. Rev. B* **53**, 11360 (1996).
- ²⁴Mixture of sulfuric acid (H₂SO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂) in a (3:1) volume ratio.
- ²⁵R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000).
- ²⁶N. B. Manson and J. P. Harrison, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 1705 (2005).
- ²⁷T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. D. Greentree, S. Prawer, E. Trajkov, P. R. Hemmer, and J. Wrachtrup, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **82**, 243 (2006).
- ²⁸A. T. Collins, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3743 (2002).
- ²⁹A. T. Collins, A. Connor, C.-H. Ly, A. Shareef, and M. P. Spear, *J. Appl. Phys.* **97**, 083517 (2005).
- ³⁰F. C. Waldermann, P. Olivero, J. Nunn, K. Surmacz, Z. Y. Wang, D. Jaksch, R. A. Taylor, I. A. Walmsley, M. Draganski, P. Reichart, A. D. Greentree, D. N. Jamieson, and S. Prawer, *Diamond Relat. Mater.* **16**, 1887 (2007).
- ³¹A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2010).
- ³²S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11635 (2006).
- ³³V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, and D. Spitzer, *Diamond Relat. Mater.* **17**, 13 (2008).
- ³⁴B. R. Smith, D. Gruber, and T. Plakhotnik, *Diamond Relat. Mater.* **19**, 314 (2010).
- ³⁵N. Mohan, Y.-K. Tzeng, L. Yang, Y.-Y. Chen, Y. Y. Hui, C.-Y. Fang, and H.-C. Chang, *Adv. Mater.* **22**, 843 (2010).
- ³⁶L. S. Hounsome, R. Jones, P. M. Martineau, D. Fisher, M. J. Shaw, P. R. Briddon, and S. Öberg, *Phys. Rev. B* **73**, 125203 (2006).

Efficient second-harmonic generation from a single gold dimer

A. Slablab¹, L. Le Xuan¹, M. Zielinski¹, Y. de Wilde², V. Jacques¹, D. Chauvat¹, and J.-F. Roch¹

¹*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Ecole Normale Supérieure de Cachan, UMR CNRS 8537, F-94235 Cachan Cedex, France and*

²*Institut Langevin, ESPCI ParisTech, UMR CNRS 7587, F-75231 Paris Cedex 05, France*

(Dated: July 29, 2010)

We show that a dimer made of two gold nanospheres exhibits a remarkable efficiency for second-harmonic generation under femtosecond optical excitation. The nonlinear emission is obtained only when the two nanoparticles are as close as possible to contact, as in situ controlled and measured using the tip of an atomic force microscope. The excitation wavelength dependence of the second-harmonic signal supports a coupled plasmon resonance origin with radiation from the dimer gap. This nanometer-size coherent source can be used for high-resolution near-field optical microscopy.

PACS numbers: 42.65-k, 42.65.Ky, 73.20.Mf, 78.67.Bf

During the last decade, nonlinear nanoparticles have been extensively studied as new light sources at the nanoscale. In particular nanoparticles consisting of non-centrosymmetric material exhibit second-harmonic generation (SHG) [1–7] which can be used for nonlinear optical microscopy [8], and which nonlinear radiation can be strongly enhanced by resonant coupling to metallic shell [9]. In the case of nanoparticles made of pure noble metals, high electron polarisability could lead to much stronger nonlinear effects. However inversion symmetry of the metallic crystalline structure forbids bulk second-order electric dipole response. In the case of a metallic nanosphere, second-order polarization associated to induced surface dipole moments and volumic quadrupole moments produces weak SHG signals [10, 11], with a strong dependence to the nanoparticle shape and size as demonstrated at the ensemble level [12, 13] and the single-particle one [14]. Coupled plasmon resonances associated to engineered assemblies of metallic nanostructures with specific geometry, like T-shaped gold nanodimers [15], bowtie-shaped nano-antenna [16], and gold nanowires [17], lead to an enhanced second-harmonic radiation. For that purpose, a simple dimer structure consisting of two metallic nanospheres appears as a testbed for studying the plasmon coupling influence on the optical response. Indeed, the linear scattering of this composite nanostructure exhibits a wealth of specific properties depending on the geometrical parameters [18–23]. The coupled plasmon modes have resonance frequencies which can be tuned over the whole visible spectrum by changing the dimer geometry [20]. Moreover, the electromagnetic field density is greatly enhanced at the dimer gap and highly efficient four-wave mixing has been observed in such metallic dimer [24, 25].

In this Letter, we explore the second-order nonlinear properties of a dimer assembly with controllable geometry. We show that a single dimer consisting of gold nanospheres (GNs) leads to highly efficient SHG under femtosecond optical illumination in spite of the apparent centrosymmetry of the nanostructure. The relative posi-

tion of the two GNs is adjusted with nanometer accuracy by manipulation with the tip of an atomic force microscope (AFM) [22]. This control allows us to demonstrate that the strong SHG signal only appears when the GNs are very close to contact. The variation of the SHG intensity with the excitation wavelength supports the role of an infrared resonance resulting from the coupling of the plasmon oscillations in the two gold nanospheres [20, 24].

The principle of the experiment is shown in Fig. 1(a). The nonlinear optical response of the coupled GNs is investigated using a nano-optomechanical setup consisting of the AFM [26] on top of a home-made inverted optical microscope. The sample is prepared by spin-coating a colloidal solution of 100 nm diameter GNs on a silanized glass coverslip, with a dispersion on the substrate such that well-isolated GNs are obtained. The AFM is used both to measure the surface topography of the sample and to perform mechanical manipulation of the GNs. The formation of a single gold dimer is gradually achieved by pushing a GN toward another with the AFM tip, thus controlling the interparticle distance from large separation to contact between the two spheres. A titanium-doped sapphire (Ti:Sa) laser emitting 100 fs pulses in the 800-1000 nm wavelength range at 80 MHz repetition rate is tightly focused onto the sample through a high numerical aperture microscope objective. The light emitted by the GNs is collected with the same objective, spectrally filtered from the remaining pump light using a dichroic beamsplitter, and finally directed either to a spectrograph or to a silicon avalanche photodiode (APD) working in the photon counting regime. The AFM tip and the excitation laser are carefully aligned on the same axis. Simultaneous record of the topography and optical response allows us to monitor the apparition of second-order nonlinear effects as the dimer is formed.

A typical realization of the experiment is depicted in Figs. 1(b) and (c). At the laser mean input power used in the experiment (less than 1 mW), the nonlinear optical response associated with isolated GNs is below our detection threshold (see Fig. 1(b)). For higher mean excita-

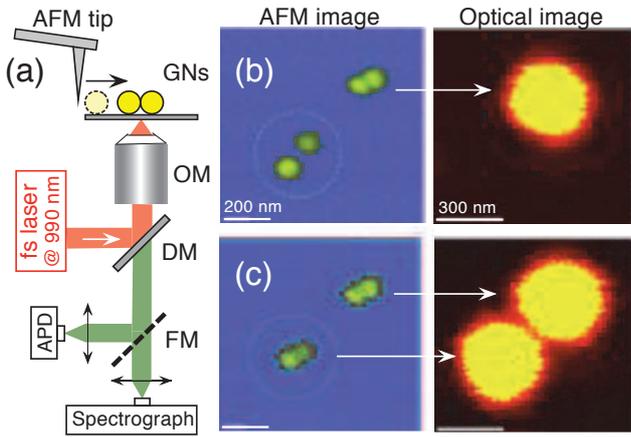


FIG. 1: (color online). SHG from assembled dimers of GNs. (a)-Setup for the combined record of the nonlinear emission of GN dimer and control of the interparticle distance using an AFM tip. OM: oil immersion microscope objective ($\times 100$, $NA = 1.4$); DM: dichroic mirror; FM: switchable mirror directing the collected light either to an imaging spectrograph equipped with a back-illuminated CCD array, or to a silicon avalanche photodiode (APD). (b)-When two GNs are forming a dimer (see AFM topography image), strong nonlinear emission is observed (see optical image), which vanishes for isolated single GNs. (c)-Using the AFM tip as a mechanical nanopositioner, two isolated GNs can be brought in contact, thus forming a dimer, and giving rise to a bright emission spot in the optical image.

tion power around 10 mW a weak nonlinear second-order emission from single GNs can be detected, as expected [10, 11] and recently observed [14]. Using the AFM-based nanopositioning technique, two isolated GNs are then brought to contact, leading to the appearance of a strong detected signal (Fig. 1(c)).

Spectra recorded from this gold dimer emission while tuning the excitation laser wavelength from 850 to 1000 nm are shown in Fig. 2(a). For each excitation wavelength, a narrow emission line is observed at half the excitation wavelength and its intensity scales quadratically with the laser power. We then conclude that this emission originates from SHG. Furthermore the emission spectra clearly exhibit a maximum of SHG when the excitation laser wavelength is within the 950 to 1000 nm range, supporting the role of an infrared resonance associated to the dimer structure. We also observe the expected broad incoherent two-photon luminescence from the GNs, although at an intensity much weaker than the coherent SHG spectral peak.

This behaviour of the second-harmonic response is explained using the analysis of Ref. [20] which theoretically describes the linear optical response of a gold dimer in the nearly touching regime. When the two GNs are getting close to contact, plasmon resonances of the two single nanospheres are coupled, and one of the new dimer modes is rapidly shifted towards the infrared. We con-

firm this prediction with a finite difference time domain (FDTD) simulation of the linear optical properties of a gold dimer corresponding to our experimental parameters. For this simulation, we use the gold dielectric constants reported in Ref. [27] for a 500-1400 nm wavelength range. In agreement with Ref. [20], a resonant behaviour of the scattering cross-section is observed as well as a rapid shift of this resonance to the infra-red as the gap is reduced (not shown). Choosing a 0.08 nm effective gap distance, we compute the linear scattering cross-section of a gold dimer made of two 100 nm spheres, displayed in the inset of Fig. 2(a). It exhibits a maximum at 990 nm as observed on the SHG excitation spectra.

To further characterize the nature of this coupled mode, a polarization analysis is performed while exciting the dimer in resonance at $\lambda_{ex} = 990$ nm and rotating the linear excitation polarization using a half-wave plate. The polar diagrams measured for two different dimers are shown in Fig. 2(b). The SHG intensity is vanishing when the excitation polarization is perpendicular to the dimer axis, and increases to a maximum value when the polarization is set along the dimer axis, as re-

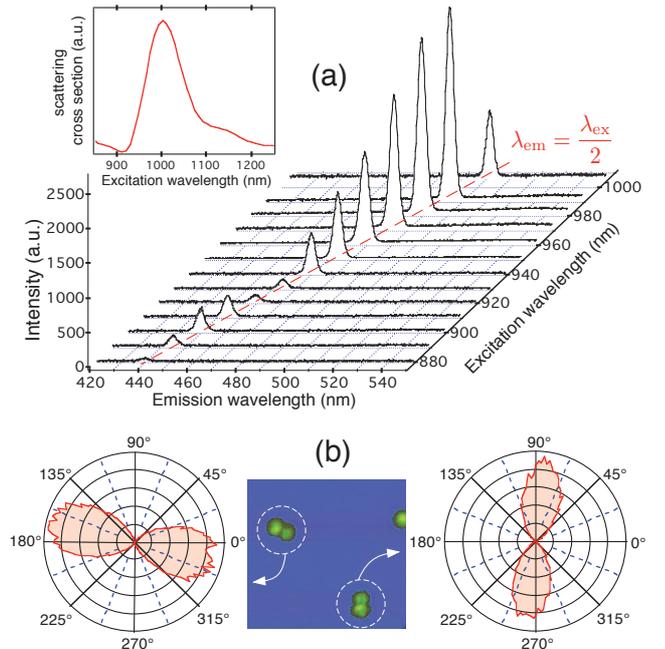


FIG. 2: (color online). Second-harmonic radiation of individual gold dimers with GN at close contact. (a)-Emission spectra recorded while tuning the excitation laser wavelength λ_{ex} from 850 to 1000 nm. The inset shows the FDTD simulation of the scattering cross-section of a dimer consisting of two 100 nm gold GNs separated by a 0.08 nm effective gap distance. (b)-Polar diagrams showing the SHG efficiency as a function of the angle of the linearly-polarized excitation laser for two different dimers (see topography image). Intense lobes along the dimer axis are observed, corresponding to a dipole-like excitation mode which can be associated to the coupled charge distributions in the two spheres at contact.

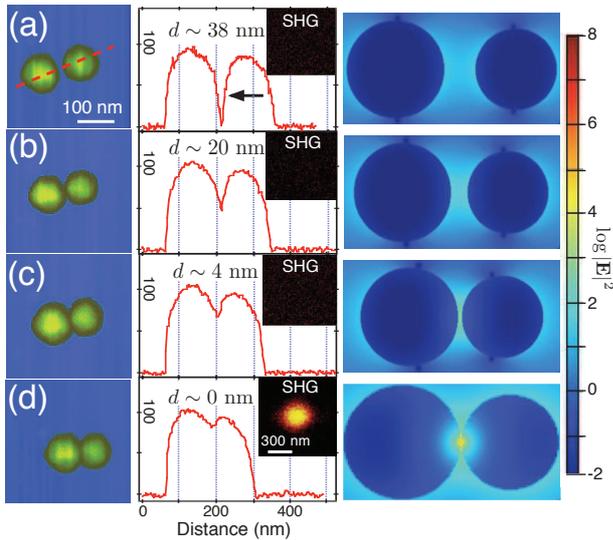


FIG. 3: (color online). (Left panel) (a) to (d)-Topography images showing the formation of a dimer by using the AFM tip to move one GN towards the other. (Middle panel) A cross-section (red dot line in (a)) is used to estimate the distance d between the two GNs. The SHG signal is observed only when the two GNs are in contact as shown in the insets of the cross-section graphs. (Right panel) FDTD simulation of the electromagnetic field intensity building up at the dimer gap as this gap is reduced. The gap values are those experimentally found from the fit of the cross-sections. In the case (d) of contact between the spheres, a 0.08 nm value is taken in order to agree with the spectral behavior shown in Fig. 2. Note the log-scale showing a six-order-of-magnitude increase between the two extreme values of the gap.

vealed by the corresponding AFM topographic images. This dipolar-like response can be simply explained by the coupling between the plasmon oscillations in the two GNs. At the dimer gap, a strong accumulation of opposite charges close to each other is induced. Any charge oscillation driven by external light within the gap is accompanied by charge redistribution over each particle in order to maintain intraparticle charge neutrality. This redistribution finally leads to a large dipole strength of the gold dimer as a whole. While the interaction of light with charges is small for an exciting electric field perpendicular to the dimer axis, the plasmon mode coupling becomes efficient when the field is applied along this axis, as experimentally observed (see Fig. 2(b)).

We now study the onset of the nonlinear optical response while varying the interparticle distance from large separation to contact. For that purpose, a gold dimer is gradually formed with nanometric step by pushing a GN toward another with the AFM tip. After each displacement, an AFM topography image and a raster scan SHG image are jointly recorded. Four intermediate situations are shown in Fig. 3(a)-(d). Despite a relatively small AFM tip radius (~ 7 nm), a direct measurement of the gap distance d between the two nanoparticles is obviously

not possible. However, a value of the gap can be inferred down to a few nanometers from the dip observed in a cross section of the topographic image of the dimer (see red dashed line in Fig. 3-middle panel, once the size of the GNs and the tip radius are known. The corresponding fit allows us to accurately determine when the two GNs are close to contact.

As the GN is displaced with nanometric steps, one could expect a graduate rise in the SHG signal. However, no SHG is detected until the two GNs are very close to contact (see inset in Fig. 3-middle panel), in which case a large number of photon is emitted. Starting from this geometry corresponding to the onset of SHG, we then try to further push one GN towards the other. The observed SHG signal remains unchanged allowing us to conclude that the SHG signal is associated to the situation where the two GNs are very close to contact. This behaviour is related to the sudden increase of the excitation field for very small gap distances. Indeed, at the dimer gap, the strong induced accumulation of opposite charges discussed above leads to an enhancement of the excitation electromagnetic field. Simulation depicted in Fig. 3 shows that the excitation field gains about 6 orders of magnitude from a gap distance of 4.0 to 0.08 nm. SHG originates from this huge field which is confined within a nanometric volume located at the dimer gap. This localized excitation is compatible with the SHG raster-scan images (see Fig.1(c)), which show bright spots with a diffraction-limited size (~ 320 nm FWHM), as expected for a point-like emission.

Second-order nonlinear optical processes also require an overall noncentrosymmetry, which in our specific case

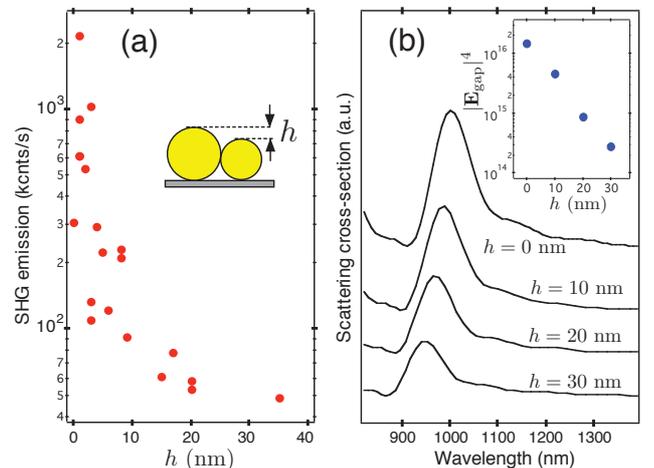


FIG. 4: (color online). (a) SHG efficiency on a log-scale as a function of the size difference h in an asymmetric dimer consisting of two GNs with different sizes (see inset). (b) Simulation of the scattering cross-section for different values of h . Inset: dependence of the electromagnetic intensity at the dimer gap at a fixed 990 nm excitation wavelength as a function of h on a log scale.

might come from different origins. In particular, it could be simply ensured by a broken symmetry corresponding to two particles with slightly different sizes as suggested in Ref. [24]. In this case SHG efficiency might then be expected to increase with the size difference h between the two GNs of the dimer. We then measure the SHG efficiency as a function of h for 19 single dimers in close contact geometry, keeping the excitation wavelength at the optimal 990 nm value. The results shown in Fig. 4(a) have an opposite behavior. The SHG efficiency decreases by almost two orders of magnitude when h is changed from 0 to 35 nm.

To understand this behavior, we compute a FDTD simulation of the optical scattering cross section of the dimer as a function of the parameter h (see Fig. 4)(b). As the asymmetry between the two GNs is increased, the resonance resulting from the coupling of the plasmon modes is blue-shifted and its amplitude decreases. Therefore, at the constant 990 nm excitation wavelength, the fourth power of the electric field amplitude inside the gap, which is the relevant parameter for the SHG intensity [28], decreases by almost two orders of magnitude for h varying from 0 to 35 nm. This is in good agreement with the experimental SHG measurements and we therefore conclude that the SHG emission cannot be directly explained by a simple size difference between the two GNs.

We tentatively attribute the SHG efficiency to nonlocal electric-dipole surface-allowed second order processes from the two spherical surfaces facing each other and surrounding the gap, and local volumic quadrupolar coupling from the nearby metallic material [11, 13, 14]. Moreover the SHG could be enhanced by specific geometrical features at the gap associated to facets of the two GNs [29].

In conclusion, we have experimentally demonstrated that highly efficient SHG is obtained from two GNs when very close to geometrical contact. Spectral analysis of the SHG response and polarization analysis suggest a coupled plasmon resonance origin of the nonlinear emission. Since SHG is emitted from a nanometric volume at the dimer gap, it can be used as a nanosource for the development of high-resolution near-field imaging. In addition, the reported SHG is coherent with the fundamental excitation field, and can thus be applied to advanced nonlinear microscopy techniques [30]. Using the AFM-tip pushing technique, other nanostructures could be formed, such as a trimer nanoparticle that can lead to a tunable nano-half wave plate [31], or a succession of metallic beads with decreasing sizes which forms an efficient plasmonic nano-lens with high field concentration [32]. These complex structures will likely

exhibit surprising nonlinear properties.

We are very grateful to S. Perruchas and T. Gacoin for providing us with the GNs sample. We thank J.-J. Greffet and F. Marquier for priceless discussions. This work is supported by C’Nano Île-de-France.

-
- [1] J. C. Johnson *et al.*, Nano Lett. **2**, 279 (2002).
 - [2] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, Small **2**, 944 (2006).
 - [3] L. Bonacina *et al.*, Applied Physics B **87**, 399 (2007).
 - [4] L. Le Xuan *et al.*, Small **4**, 1332 (2008).
 - [5] M. Zielinski, D. Oron, D. Chauvat, and J. Zyss, Small **5**, 2835 (2009).
 - [6] C.-L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, and D. Psaltis, Opt. Express **17**, 2880 (2009).
 - [7] A. V. Kachynski *et al.*, J. Phys. Chem. C **112**, 10721 (2008).
 - [8] Y. Nakayama *et al.*, Nature **447**, 1098 (2007).
 - [9] Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh, and D. Psaltis, Phys. Rev. Lett. **104**, 207402 (2010).
 - [10] V. L. Brudny, B. S. Mendoza, and W. L. Mochan, Phys. Rev. B **62**, 11152 (2000).
 - [11] J. Dadap, J. Shan, and T. F. Heinz, J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1328 (2004).
 - [12] J. Nappa *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 165407 (2005).
 - [13] J. Shan *et al.*, Phys. Rev. A **73**, 23819 (2006).
 - [14] J. Butet *et al.*, Nano Lett. **10**, 1717 (2010).
 - [15] B. K. Canfield *et al.*, Nano Lett. **5**, 1251 (2007).
 - [16] T. Hanke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 257404 (2009).
 - [17] A. Benedetti, M. Centini, C. Sibilia, and M. Bertolotti, J. Opt. Soc. Am. B **27**, 408 (2010).
 - [18] W. Rechberger *et al.*, Opt. Commun. **220**, 137 (2003).
 - [19] T. Atay, J.-H. Song, and A. V. Nurmikko, Nano Lett. **4**, 1627 (2004).
 - [20] I. Romero, J. Aizpurua, G.W. Bryant, and F. D. García de Abajo, Opt. Express **14**, 9988 (2006).
 - [21] A. L. Lereu *et al.*, J. Micros. **229**, 254 (2008).
 - [22] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson, Nano Lett. **9**, 1684 (2009).
 - [23] P. K. Jain and M. A. El-Sayed, Chem. Phys. Lett. **487**, 153 (2010).
 - [24] M. Danckwerts and L. Novotny, Phys. Rev. Lett. **98**, 026104 (2007).
 - [25] S. Palomba and L. Novotny, Nano Lett. **9**, 3801 (2009).
 - [26] Asylum Research, MFP-3D Bio.
 - [27] P. B. Johnson and R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).
 - [28] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, New York, 1992).
 - [29] S.-C. Yang *et al.*, Nano Lett. **10**, 632 (2010).
 - [30] L. Le Xuan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 121118 (2008).
 - [31] Z. Li, T. Shegai, G. Haran, and H. Xu, ACS Nano **3**, 637 (2009).
 - [32] K. Li, M. I. Stockman, and D. J. Bergman, Phys. Rev. Lett. **91**, 227402 (2003).

Résumé : Les propriétés optiques des nanoparticules ont ouvert de nouvelles voies dans de nombreux domaines, de l'optique fondamentale avec la compréhension des interactions dans la matière, la biologie et la compréhension du fonctionnement des milieux cellulaires, en passant par la microscopie en champ proche, qui permet de sonder localement les propriétés physiques de divers nano-systèmes.

Au cours de ce travail, nous avons réalisé l'étude de la génération de seconde harmonique (GSH) de nanoparticules de KTP ainsi que de dimères d'or isolés. Des mesures optiques du rayonnement émis par ces nano-objets montrent qu'ils sont parfaitement photostables. Par ailleurs, nous avons aussi étudié de nouvelles particules actives qui permettent d'obtenir un double signal, de luminescence ainsi que de GSH. Ces nano-sources bimodales sont constituées des nanoparticules de KTP dopées avec des ions Europium.

Dans une seconde partie, nous tentons de fabriquer des sondes optiques pour le champ proche en utilisant les nanocristaux non-linéaires de KTP, ceci dans le but de développer une nouvelle microscopie optique en champ proche capable de sonder localement et vectoriellement un champ électromagnétique. Une pointe de microscopie à force atomique est fonctionnalisée par une particule d'or, puis approchée d'un nanocristal de KTP. Des résultats préliminaires montrent qu'il est possible par cette méthode de sonder le champ électromagnétique présent autour d'une nanoparticule d'or.

Mots-clefs : nanoparticules uniques, génération de seconde harmonique, optique non-linéaire, plasmon, sonde, microscopie de champ proche.

Abstract : The optical properties of nanoparticles have opened new avenues in many areas of optics with the fundamental understanding of the interactions in matter, biology and understanding of the functioning of cell media, through the near-field microscopy, which allows us to probe locally the physical properties of various nano-systems.

In this work, the study of second harmonic generation (SHG) has been performed on isolated nanoparticles of KTP and dimers of gold. Optical measurements of radiation emitted by these particles show that nanoparticles are perfectly photostable. Furthermore, we also explored new active particles that deliver a double signal, luminescence and GSH. These nanosources bimodal nanoparticles consist of KTP doped with europium ions. In the second part, we try to manufacture optical probes for near field using nonlinear nanocrystals in this case the probe is KTP nanocrystals. A tip of atomic force microscopy is functionalized by a particle of gold, then approached a nanocrystal of KTP. Preliminary results showed that it was possible to probe the electromagnetic field present around a gold nanoparticle.

Key words : single nanoparticle, second harmonic generation, nonlinear optics, plasmon, probe, near-field microscopy