



HAL
open science

Contrôle de l'orientation de molécules pour la réalisation de nanosources de lumière

Patrick Hsia

► **To cite this version:**

Patrick Hsia. Contrôle de l'orientation de molécules pour la réalisation de nanosources de lumière. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS124 . tel-01660546

HAL Id: tel-01660546

<https://theses.hal.science/tel-01660546>

Submitted on 11 Dec 2017

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.

NNT : 2015SACLS124

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée au laboratoire de Nanophotonique
du CEA Saclay - Service de Physique de l'État Condensé

ÉCOLE DOCTORALE N° 572
Ecole Doctorale Ondes et Matière

Spécialité de doctorat : Nanophysique

Par

M. Patrick HSIA

Contrôle de l'organisation de molécules pour la
réalisation de nanosources de lumière

Composition du Jury :

Dr. Riad	H AidAR	Chercheur (ONERA)	Président
Pr. Régis	BARILLÉ	Professeur (Université d'Angers)	Rapporteur
Dr. Guillaume	BACHELIER	Maître de conférences (Institut Néel)	Rapporteur
Dr. Bertrand	BUSSON	Chargé de recherche (LCP)	Examinateur
Dr. Valentina	KRACHMALNICOFF	Chargée de recherche (Institut Langevin)	Examinatrice
Dr. Céline	FIORINI - DEBUISSCHERT	Chercheur (CEA Saclay)	Directrice de thèse

Thèse présentée et soutenue au CEA Orme des Merisiers le 25 novembre 2015





Table des matières

Remerciements	6
Introduction générale	10
1 Origine du champ proche et nanosources de lumière	15
1.1 Origine du champ proche	16
1.1.1 Limite de diffraction	16
1.1.2 Décomposition du champ électrique : formalisme du spectre angulaire	18
1.1.3 Localité des ondes évanescentes	23
1.2 La microscopie en champ proche	26
1.2.1 Historique	27
1.2.2 Principe	28
1.3 Nanosources de lumière	34
1.3.1 Principe de la sonde active	34
1.3.2 Utilisation d'objets fluorescents	35
1.3.3 Les sondes actives non-linéaires	40
2 Un nouveau concept de sonde active non-linéaire	45
2.1 Principe de l'EFISHG localisé	46
2.1.1 De l'EFISHG à l' <i>EFISHG localisé</i>	46
2.1.2 Optimisation du signal SHG, choix de la molécule	47
2.1.3 Brisure de centrosymétrie dans une jonction STM	50
2.2 Microscopie SHG sous pointe métallique	55
2.2.1 Mise en œuvre de la technique de <i>Nano-EFISHG</i>	55
2.2.2 Banc expérimental	60
2.2.3 Alignement pointe laser : protocole expérimental de réglage	66
2.2.4 Premiers résultats obtenus	74
2.3 Discussion sur la résolution obtenue	77
3 Optimisation des sondes actives : étude des effets d'exaltations de champ de nano-objets métalliques	81
3.1 Sondes pour la microscopie et la spectroscopie exaltées	83

3.1.1	La pointe comme dipôle oscillant	83
3.1.2	Le TERS, tip-enhanced Raman scattering	84
3.1.3	Le TEF, tip-enhanced fluorescence	84
3.2	Effets d'exaltation de champ électromagnétique	86
3.2.1	L'effet de pointe	89
3.2.2	Les résonances plasmoniques	91
3.3	Optimisation de pointe pour les spectroscopies exaltées	100
3.3.1	Utilisation des effets d'exaltation en bout de pointe	100
3.3.2	Complexité de l'objet " pointe " : approximation par un nanofil métallique	105
3.3.3	Propriétés optiques des nanofils d'or	111
3.4	Caractérisation locale d'exaltation de champ	114
3.4.1	La relaxation du plasmon	115
3.4.2	Caractérisation simultanée de nano-objets en topographie et en luminescence à deux photons	116
3.4.3	Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils synthétisés par chimie colloïdale	119
3.4.4	Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils fabriqués par lithographie électronique	123
3.4.5	Bilan sur la cartographie des points chauds par TPL	127
3.4.6	Analyse spectrale du signal TPL : effet de la cristallinité	131
3.4.7	Pointes 2D fabriquées par lithographie électronique	137
3.4.8	Pointes 3D issues d'attaque électrochimique	141
4	Élaboration d'un nouveau banc expérimental	145
4.1	Principe de l'AFM diapason	147
4.1.1	Le diapason	147
4.1.2	Le diapason utilisé pour la régulation de la distance pointe échantillon	152
4.1.3	Compensation de la capacité parasite	155
4.2	Modes de fonctionnement de l'AFM utilisés	156
4.2.1	AFM diapason en mode modulation de fréquence	157
4.2.2	AFM à diapason en mode modulation d'amplitude	165
4.3	Nouveau montage et mise en œuvre expérimentale	169
4.3.1	Accueil de la tête AFM diapason sur le microscope inversé	169
4.3.2	Nouveau montage optique	171
	Conclusion générale	177
A	Fabrication de pointes par voie électrochimique	183
A.1	Fabrication de pointes d'or	183
A.2	Fabrication d'une sonde pour l'AFM diapason	188

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	5
B Principe du microscope à force atomique	193
C Principe de la microscopie de photoémission d'électrons	197
Bibliographie	199

Remerciements

Enfin ! Le moment de rédiger ses remerciements, la partie du manuscrit qu'on pense (à tort) la plus aisée à rédiger. Il n'en est rien. Toutefois, il est tout naturel de citer les différentes personnes ayant participé de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse avant de se lancer dans le vif du sujet.

Je tiens en tout premier lieu à remercier Serge Palacin et Luc Barbier qui m'ont accueilli dans le Service de Physique et de Chimie des Surfaces et Interfaces (SPCSI) d'abord pour mon stage de M2 et ensuite pour ma thèse. Il est à noter qu'une partie du financement de ma thèse provient des fonds propres du SPCSI. Encore merci pour tout donc ! Durant ma thèse, le SPCSI a éclaté et nous avons été rattachés au Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) dirigé par François Daviaud. Je les remercie eux aussi pour leur accueil.

Un grand merci à mon jury de thèse : Régis Barillé et Guillaume Bachelier d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur, Riad Haidar d'en avoir assuré sa présidence, ainsi que Valentina Krachmalnicoff et Bertrand Busson d'avoir accepté d'être examinateurs. Merci à vous d'avoir lu mon manuscrit avec attention, pour l'intérêt que vous y avez porté, pour vos remarques très élogieuses et pour notre discussion scientifique durant la soutenance.

Bien entendu, je tiens à remercier l'équipe de chercheurs qui m'ont – très bien – accueilli durant ces 3 ans et 7 mois. Je commence tout naturellement par Céline Fiorini-Debuisschert qui m'a encadré pendant tout ce temps. Je suis extrêmement reconnaissant de tout ce qu'elle a fait pour moi. Dès le début, elle s'est d'ailleurs démenée pour trouver un financement pour ma thèse et elle m'a rapidement fait confiance pour ce travail. Sa pédagogie, son expérience et sa bonne humeur m'ont permis de me sentir à l'aise très vite. Je suis aussi reconnaissant pour le temps qu'elle m'a accordé, notamment pour la relecture du manuscrit, en plus de ses autres obligations. Merci aussi pour les petits mots d'encouragement quand le moral en prenait un coup. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Fabrice Charra, chef du laboratoire de Nanophotonique. Ayant une connaissance très large et très impressionnante de la physique, il m'a aussi aiguillé durant cette thèse. Je le remercie pour les discussions scientifiques que nous avons eues et pour son aide précieuse d'un point de vue instrumental. Toujours souriant, sa passion des sciences est communicative et les bugs instrumentaux hantant les étudiants ne peuvent que s'effacer quand il prend les rênes d'une expérience (vérifié empiriquement). Mes remerciements se tournent aussi vers Ludovic Douillard, mon concitoyen antonien au laboratoire. Toujours disponible pour une discussion scientifique (et pas que, il possède une culture générale très large), j'aimerais un jour pouvoir tenir des cahiers de manip avec la même rigueur et la même clarté que lui ! Je le remercie pour les études PEEM/LEEM sur les fils. Bientôt, il sera aux commandes d'un instrument

PEEM/LEEM tout neuf, j'aimerais si possible en avoir une présentation quand il sera installé. Je lui suis aussi reconnaissant de m'avoir donné des échantillons à tester sur mon banc tout en sachant qu'il ne risquait pas de les retrouver dans le même état, ce qui fut effectivement le cas! Leur sort n'a en effet pas été bien glorieux, ces échantillons se sont retrouvés au milieu d'un claquage électrique ravageant tout sur son passage (confiné sur une surface d'une dizaine de μm^2). A ma décharge, on a compris après coup qu'une cale piézoélectrique était défectueuse! Depuis, il distribue ses échantillons avec parcimonie et il a raison! Je tiens aussi à remercier l'ensemble de nos collègues et voisins chimistes avec qui nous partageons le même bâtiment pour la bonne humeur générale, les petits coups de main et renseignements qu'ils ont pu me donner.

Durant cette thèse, j'ai aussi beaucoup travaillé avec des chercheurs du bâtiment voisin qui m'ont apporté une aide précieuse sur le développement de l'AFM diapason. Je remercie ainsi chaleureusement Jacques Cousty et Laurent Pham-Van pour leurs explications théoriques et techniques *très* détaillées et passionnantes. Un grand merci aussi à Christophe Lubin, José Moran Meza et Jean-Ochin Abrahamians de m'avoir expliqué les détails expérimentaux (de la préparation d'une pointe à l'acquisition d'une image) et les petits trucs et astuces associés. J'ai vraiment eu de la chance de côtoyer d'aussi bons professeurs! Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à François Thoyer, qui m'accueillait toujours très chaleureusement quand j'avais un problème électrique (mais qui n'hésitait pas à me mettre des raclées au tennis de table!). Doté d'une vaste connaissance en électronique, il a pu me prodiguer conseils pour développer mes propres circuits et pour mes petits pépins électroniques. Il a également un grand savoir-faire en instrumentation et il est à l'origine d'amplificateurs que j'utilise sur mon banc. J'en suis très satisfait! Pour tout ce qui est mécanique, je tiens à remercier Sylvain Foucquart et Bruno Delomez qui ont fabriqué des pièces mécaniques pour mon montage expérimental. Toujours de bon conseil et débordants de bonnes idées, ce sont des personnes ayant toujours le mot pour rire. Bruno a aussi bâti une " maison " pour mon banc optique! Je les remercie pour le temps qu'ils ont passé avec moi malgré mes croquis approximatifs.

Que seraient ces remerciements sans citer de jeunes gens formidables qui participent activement à la vie du labo? Je veux bien entendu parler de mes confrères et consœurs thésards et aussi des postdocs que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai pu échanger et me changer les idées. Parmi mes joyeux compagnons du sous-sol (ils ont été extrêmement sympathiques d'avoir toléré mes sifflements intempestifs), je veux bien évidemment remercier Maud Jaouen, qui a soutenu sa thèse en 2014. Toujours bienveillante à mon égard, elle m'a toujours donné de sages conseils et m'a toujours écouté durant mes phases de doute et ce, même après être partie du laboratoire. Pour cela, je la remercie beaucoup et je suis ravi qu'elle soit de retour en Ile-de-France. Un clin d'œil spécial à Céline Molinaro, avec qui j'ai aussi partagé mon bureau. Je te suis extrêmement reconnaissant pour avoir animé l'ambiance (un peu morose, il faut le dire...) du sous-sol à

coup de musiques des années 80 (JJ!!) et de bandes originales des films de Miyazaki. Mes dessins sont-ils toujours sur ton tableau? Le seront-ils *ad vitam eternam*? Je suis aussi vraiment content de connaître une sportive de haut niveau qui de surcroît, s'entraîne dans le gymnase en bas de mon lieu de résidence! Merci beaucoup donc pour m'avoir ramené tant de soirs et pour les discussions scientifiques et les discussions moins scientifiques (potins, coups de gueule, coups de boule (pas encore?))! En espérant que la falaise soit loin de toi maintenant, je te souhaite une bonne 3ème année de thèse et un bon postdoc. Je remercie aussi Sylvain Le Liepvre, thésard de 2ème année. Doté d'une capacité de travail impressionnante, je ne doute pas du bon déroulement de ta thèse. Merci pour ton humour et tes blagues... sylvaniesques. On en a besoin pour se marrer durant la thèse. J'ai hâte de participer à la soirée *Escape Room*! Un grand merci aussi à Kim Ngoc Nguyen pour sa gentillesse et ses nombreuses distributions de chocolats et de bonbons. Bon courage avec Nanonis, tu devrais t'en sortir sans problème. Bon courage aussi à Sarra Mitiche, la toute nouvelle venue au laboratoire. Eclate-toi bien sur le PEEM/LEEM. Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Farid Kameche, notre « collaborateur » physico-chimiste (pas chimiste, pas physicien, il y tient) préféré. Toujours zen et posé (" c'est dans la tête "), j'admets que tu as fait beaucoup de progrès en physique depuis qu'on se connaît. Amateur de nourriture " raffinée ", c'était un plaisir d'aller manger un morceau avec toi quand on sortait tard du CEA. Je te promets de regarder intégralement, un jour, ce que tu m'as passé. Je cite aussi Alice Six (qui n'est pas passée assez de fois au labo à mon goût) et Traian Popescu. Les stagiaires ont aussi participé à la vie du labo. Merci beaucoup donc à Paul Bouteyre pour avoir travaillé avec moi sur l'adaptation de l'AFM diapason sur le microscope optique. Tu m'as vraiment aidé vis-à-vis du temps durant une période où j'en manquais cruellement. J'espère que j'ai été un bon encadrant... Tu as en tout cas été un très bon stagiaire et je te souhaite une bonne poursuite d'études. Un merci aussi à Tessnim Sghaier pour les discussions sur le Japon et aussi à Mohammed Houssat, toujours souriant et insouciant. Je remercie aussi Yara El Harfouch et Etienne Palleau, des anciens post-docs qui sont passés par le sous-sol. Je pense aussi à Jean-Ochin Abrahamians (merci pour les discussions sur le diapason et sur Nanonis!), José Moran-Meza (un pro de la fabrication de pointes, entre autres!), Claire Soum (qui a rejoint le bon côté de la Force!), Joël Normand et Martin Pham-Van (un plaisir d'avoir des personnes à qui parler pendant la fabrication d'une sonde AFM diapason). Un merci aux autres thésards que je croisais durant ma thèse et que je n'ai pas cités ici.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements aux personnes qui ont participé à l'avancement de ce travail : j'ai beaucoup utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) de l'équipe de Vincent Derycke, je les remercie pour leur disponibilité et d'avoir répondu à la multitude de mails que je leur ai envoyés pour savoir si je pouvais utiliser le MEB. Je remercie aussi Pierre-François Orfila pour les mêmes raisons puisque j'ai aussi utilisé le MEB de l'équipe Quantronique. Un grand merci aussi à Sylvie Marguet pour nous avoir fourni les fils colloïdaux, à Sergueï Kostcheev pour avoir fabriqué les objets lithogra-

phiés et à Jérémie Béal pour les grilles lithographiées. Pour déposer les fils colloïdaux, je remercie Ludovic Tortech (jamais de mauvaise humeur !) et ses thésards Quentin Arnoux et Qirong Zhu pour m'avoir donné accès à leur montage UV-Ozone. Mon travail faisant partie d'un projet ANR, je remercie ainsi les membres du consortium de ce projet : Renaud Bachelot pour le LNIO, Olivier Soppera pour l'IS2M et Brahim Dahmani pour Lovalite. Je remercie également Vincent Parat et Grégory Baethge (ingénieurs de recherche chez Lovalite) pour les simulations FDTD.

D'un point de vue administratif, je remercie les secrétaires du service, toujours très aimables et prêtes à rendre service : Catherine Julien, Christine Prigian et aussi Nathalie Royer (qui m'a beaucoup aidé pour imprimer mon manuscrit). Je remercie aussi Martine Basset, secrétaire de l'école doctorale EDOM (bon courage avec ADUM!).

Concernant les personnes extérieures au laboratoire, je tiens à citer mes amis thésards. Je les remercie pour les discussions scientifiques ou non, les séances de jogging pour se changer les idées ainsi que les bons moments passés ensemble en vacances ou tout simplement autour d'un repas. Je suis enfin extrêmement reconnaissant envers ma famille pour leur soutien et je tiens à remercier tout particulièrement ma mère, mon oncle, ma tante, Hélène et Mélissa pour avoir assuré (et c'est le cas de le dire !) l'organisation et le bon déroulement du pot de thèse. Ils m'ont ainsi permis de me focaliser sur la préparation de ma soutenance et ce temps m'était précieux.

Merci à tous !

Introduction générale

LE développement récent des nanosciences et des nanotechnologies donne accès à de nouvelles applications prometteuses. En effet, les nano-objets possèdent des propriétés physico-chimiques étonnantes du fait de leur faible rapport surface sur volume, ce qui leur confèrent une grande réactivité et de nouvelles propriétés propres à l'échelle nanométrique. Un exemple (qui va être largement exploité dans ce manuscrit) est celui des nanoparticules d'or : leurs propriétés optiques diffèrent complètement de celles de l'or massif.

L'émergence des nanosciences touche de nombreux domaines des sciences et technologies. La conception, la fabrication et la caractérisation de nanostructures participent aux progrès de cette nouvelle matière et sont des thèmes de recherche d'actualité. Afin de contrôler leur production et ainsi converger vers la compréhension des phénomènes à l'échelle nanométrique, il est nécessaire de pouvoir observer ces nanostructures avec une résolution proche de leur dimension, le nanomètre. Ainsi, une pléthore de domaines (comme l'optique, le magnétisme, l'électronique, etc.) peut être connectée avec le nanomonde. En conséquence, la recherche en nanosciences et nanotechnologies reste extrêmement active à l'échelle mondiale. La compréhension des propriétés physiques de nano-objets permet entre autre de poursuivre la course à la miniaturisation des composants pour davantage d'intégration tout en diminuant leur consommation d'énergie. Le nano recèle encore beaucoup de secrets puisque "there is plenty of room at the bottom"¹. Même après plus de 50 ans après, cette affirmation reste toujours vraie à ce jour.

Qu'appelle-t-on finalement " nanoscience "? Un élément de réponse est donné par Heinrich Rohrer, un des tributaires du prix Nobel de physique en 1986 pour sa participation à la mise en œuvre de la microscopie à effet tunnel : " La nanoscience est la science qui traite des nano-objets individualisés : mesurer, comprendre, modifier sélectivement les propriétés, manipuler, positionner et usiner de tels objets ; développer de nouveaux concepts pour traiter ces nano-objets et tout spécialement une grande collection d'entre eux ". Cette définition met en exergue la nécessité de développer de nouvelles techniques afin de mieux comprendre les propriétés locales de nano-objets uniques.

L'objet de l'étude présentée dans ce manuscrit est précisément de développer une technique novatrice permettant de sonder localement les propriétés optiques d'objets nanométriques. Cette étude se place donc dans le contexte de la nano-optique ou nanophotonique qui est l'étude de l'interaction lumière-matière avec des longueurs caractéristiques de l'ordre, voire inférieure, à la longueur d'onde de l'onde excitatrice. Cela requiert de pouvoir confiner la lumière à des distances nanométriques. À cause du phénomène de diffraction, l'optique dite " classique " s'en révèle incapable pour des

1. Citation de Richard Feynman prononcée en 1959 lors d'une conférence sur les nanotechnologies.

grandeurs inférieures à la longueur d'onde. De plus, la dimension des objets étudiés est inférieure à la résolution (distance minimale pour laquelle deux objets ponctuels peuvent être différenciés), rendant toute étude optique sur ces objets impossible. Formalisée par le critère d'Abbe et par la formule de Rayleigh, la résolution est proportionnelle à la longueur d'onde d'éclairement et inversement proportionnelle à l'ouverture numérique du système optique considéré, soit environ 300 nm pour les microscopes dits " classiques ". Des techniques spécifiques au champ lointain ont permis de dépasser la limite de résolution (sujet du prix Nobel de chimie 2014). En parallèle, cette limite théorique a également été dépassée avec l'invention de la microscopie en champ proche où une sonde de taille nanométrique récupère les informations confinées dans le champ proche de l'échantillon. Le microscope en champ proche appartient à la même génération de microscopes dits " à sonde locale " à l'instar du microscope à effet tunnel (STM) cité précédemment (où une pointe sonde les propriétés électroniques d'un échantillon conducteur via le passage d'électrons par effet tunnel entre la pointe et l'échantillon) ou encore du microscope à force atomique (AFM, diverses propriétés peuvent être déduites par l'analyse de l'interaction pointe/échantillon). Outre les microscopies à sonde locale, la microscopie électronique constitue aussi un moyen d'imagerie puissant. Un faisceau d'électrons est d'abord mis en forme pour être envoyé sur une surface conductrice. Les électrons secondaires sont détectés et on obtient ainsi une image de l'échantillon. Ce type de microscopie requiert de travailler sous un vide poussé, ce qui limite les investigations (notamment en biologie). Ces techniques de microscopies (à sonde locale et électronique) ont relancé l'engouement pour l'exploration des propriétés offertes par le nanomonde.

La sonde constitue donc l'élément clef pour l'exploration du champ proche. Pour obtenir des informations locales, il faudra qu'elle soit la plus fine possible, au moins de la dimension de la résolution recherchée. Au vu de la taille de la sonde utilisée, le signal optique à détecter pour obtenir l'information optique locale est faible par rapport au bruit. Pour pallier cette limite, il est alors possible de fonctionnaliser l'extrémité de la sonde pour que celle-ci émette à une longueur d'onde différente une fois excitée optiquement. Ce type de nanosources de lumière est qualifié de " sonde active " et de nombreux travaux s'articulent autour de ce concept. Toutefois, la fonctionnalisation se révèle assez ardue car elle passe par l'attache non triviale d'une molécule ou d'un nano-objet à l'extrémité de la sonde. L'approche présentée ici propose l'élaboration d'une sonde active sans accrochage et consiste à orienter un groupe de molécules sous une pointe métallique par l'application d'un champ électrostatique dans la jonction formée entre la pointe et l'échantillon afin de briser la centrosymétrie du milieu. La partie active de cette sonde est produite par la conversion de fréquence (à 2ω) provenant des molécules orientées sous la pointe suite à leur excitation par un champ à la fréquence fondamentale ω (le principe est illustré en figure 1). Cette conversion de fréquence correspond à la génération de seconde harmonique (GSH ou SHG en anglais) qui est un phénomène d'optique non-linéaire. Ce type de sonde fait partie d'une sous-catégorie de

sondes actives : les sondes actives non-linéaires. La démonstration de principe de cette technique baptisée " *Nano-EFISHG* " a fait l'objet d'une précédente thèse à l'issue de laquelle des premières images sur des objets de référence ont été obtenues².

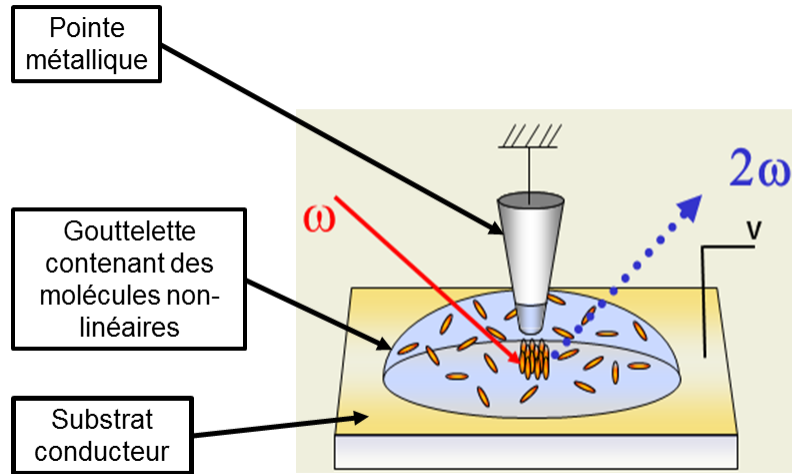


FIGURE 1: Principe de la technique de *Nano-EFISHG*. Une tension V est appliquée au substrat conducteur afin d'orienter les molécules sous la pointe métallique. En les excitant avec un rayonnement à ω , un rayonnement à 2ω provenant des molécules orientées est utilisé comme nanosource de lumière. Ce principe a fait l'objet d'un article [2].

L'objectif de ma thèse a porté sur deux plans.

Le premier objectif a consisté à étudier les moyens d'optimiser la résolution de la technique de *Nano-EFISHG*. Notre approche repose sur l'utilisation d'effets d'exaltation locale de champ comme des effets géométriques et des effets plasmoniques. Cette dernière catégorie d'effets désigne l'oscillation collective à résonance des électrons de conduction d'un métal soumis à une excitation électromagnétique, à une interface métal/diélectrique. Ces effets permettent d'aboutir à un très fort confinement du champ à la surface du métal entraînant la présence de zones d'exaltation locale de champ électrique (appelés hotspots) à la surface de nano-objets métalliques. Les points chauds trouvent notamment des applications dans l'élaboration de nanosources de lumière. La caractérisation de ces hotspots devient alors incontournable pour évaluer les potentialités d'un nano-objet à devenir une nanosource de lumière (ou du moins, à participer à son élaboration). L'utilisation de ces effets d'exaltation permettront d'optimiser le signal provenant de nos sondes, tout en conservant une dimension nanométrique pour celles-ci afin d'obtenir des résolutions optiques repoussant encore les limites définies

2. Thèse d'Ivan Berline [1], soutenue en 2010 au sein du groupe

par les technologies déjà existantes. L'étude de ces effets d'exaltation pourra ensuite servir à la compréhension des effets d'exaltation en bout de pointes métalliques qui, finalement, restent assez complexes.

Le deuxième objectif est d'étendre le champ d'application de la technique de *Nano-EFISHG*. L'idée est de coupler un AFM au montage expérimental déjà existant. En plus des informations que la pointe AFM pourra donner sur la topographie de l'échantillon, elle jouera les mêmes rôles que la pointe métallique déjà en place : celle d'électrode pour l'application du champ orientant les molécules et celle de siège d'exaltation de champ. La perspective à long terme est de pouvoir fonctionnaliser par voie photochimique le bout de pointe avec des molécules orientées sans dépendre ni d'une solution ni d'un champ électrique : la sonde auto-soutenue ainsi créée pourrait alors sonder localement les propriétés optiques de tout type de substrat transparent.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres :

- le premier chapitre rappelle tout d'abord l'origine du champ proche et le rôle central des ondes évanescentes dans les techniques de champ proche. Un état de l'art concernant les nanosources de lumière, et plus particulièrement les sondes actives, est ensuite retracé et montre leurs limites en terme d'utilisation et en terme de résolution ;
- le deuxième chapitre traite plus particulièrement de la technique de *Nano-EFISHG* et de sa réalisation expérimentale. Les premières images obtenues sur des nanofils d'or lithographiés seront présentées. Enfin, une discussion sur la résolution qu'il est possible d'obtenir avec cette technique sera développée ;
- le troisième chapitre décrit différentes manières d'exalter le champ électrique afin d'optimiser la performance de la sonde active décrite au chapitre 2 (et plus généralement, celles décrites au chapitre 1). L'exaltation locale de champ est étudiée sur plusieurs nano-objets. Une comparaison des propriétés optiques entre pointes, nanofils d'or lithographiés et nanofils d'or issus de chimie colloïdale est présentée. Cette comparaison se fera par une étude conjointe associant des études de topographie par AFM et des études de luminescence à deux photons, complétée par des études de microscopie de photoémission d'électrons ;
- le quatrième et dernier chapitre concerne l'élaboration et la mise en place d'une évolution du banc expérimental présenté au chapitre 2. Le principe du diapason comme composant pour la régulation de la distance entre la pointe et l'échantillon est présenté, ainsi que les modifications nécessaires à apporter au banc expérimental initial. Les premiers résultats avec cet AFM diapason seront présentés.

Chapitre 1

Origine du champ proche et nanosources de lumière

Sommaire

1.1	Origine du champ proche	16
1.1.1	Limite de diffraction	16
1.1.2	Décomposition du champ électrique : formalisme du spectre angulaire	18
1.1.3	Localité des ondes évanescentes	23
1.2	La microscopie en champ proche	26
1.2.1	Historique	27
1.2.2	Principe	28
1.3	Nanosources de lumière	34
1.3.1	Principe de la sonde active	34
1.3.2	Utilisation d'objets fluorescents	35
1.3.3	Les sondes actives non-linéaires	40

EN 2015, la lumière et les techniques utilisant la lumière sont mises à l'honneur dans le cadre de l'" Année Internationale de la Lumière ". La lumière joue en effet un rôle central puisque sa propagation permet l'observation d'échantillons à travers un système optique (œil, télescope, microscope...). Parmi ces systèmes optiques, la microscopie optique a permis l'étude d'échantillons microscopiques et est devenue un moyen d'observation couramment utilisé (notamment en biologie). Chacun de ces systèmes optiques est caractérisé par un pouvoir séparateur qui désigne sa capacité à différencier deux points ponctuels rapprochés. La distance limite Δr pour que ces deux points ponctuels puissent être dissociés est appelée résolution optique. Ainsi, la résolution constitue la grandeur clé d'un système optique, il faut qu'elle soit la plus petite possible afin de pouvoir imager des détails de plus en plus petits. Cependant, la résolution d'un système optique est limitée.

Dans une première partie, l'origine de la limitation de la résolution optique est retracée. Notre raisonnement nous amènera à nous intéresser à l'interaction entre la lumière et la matière à proximité immédiate de l'échantillon. Cette zone, appelée champ proche de l'échantillon, contient tous les détails de surface de l'échantillon. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à l'extraction des informations du champ proche qui impose de placer un objet dans le champ proche de l'échantillon. De plus, cet objet doit avoir une taille nanométrique afin d'agir comme détecteur ou diffuseur de l'information contenue dans le champ proche, ou encore comme excitateur sous forme de nanosource de lumière. Les moyens d'obtenir une nanosource de lumière sont divers et seront présentés dans une troisième partie où un état de l'art est proposé pour aboutir aux sondes actives non-linéaires.

1.1 Origine du champ proche

Dans cette partie, le contexte dans lequel s'inscrit ce travail est introduit (la référence [3] donne un historique beaucoup plus détaillé). Le constat de départ est la limite de diffraction propre à tout système optique. Son origine est présentée mathématiquement à l'aide du formalisme du spectre angulaire. La notion de champ proche qui en résulte nous amène à nous intéresser à la proximité immédiate de la surface d'un échantillon, siège de phénomènes localisés.

1.1.1 Limite de diffraction

Le phénomène de diffraction limite la focalisation d'un faisceau lumineux à travers un instrument d'optique, ce qui signifie que l'image d'un point par un système optique n'est pas un point mais une tache (la fameuse " tache d'Airy "). Dit autrement, l'image d'un objet ponctuel aura une certaine distribution spatiale d'intensité lumineuse (*Point*

spread function ou *PSF*) (voir figure 1.1), réponse d'un objet ponctuel à travers l'instrument utilisé.

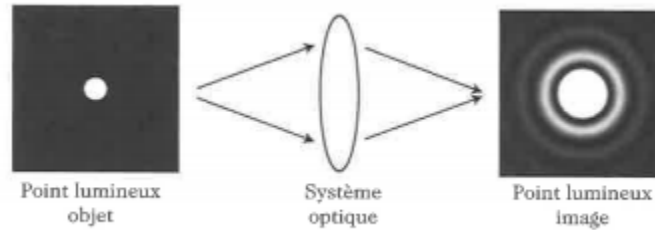


FIGURE 1.1: Image d'un objet ponctuel à travers un système optique. Tirée de [4]

Ainsi, deux points distincts très proches peuvent avoir des images respectives qui peuvent se superposer, ne permettant plus de comprendre qu'originellement il y avait deux objets différents. La distance minimale nécessaire entre les deux objets permettant de distinguer deux images est nommée "résolution", comme illustré sur la figure 1.2.

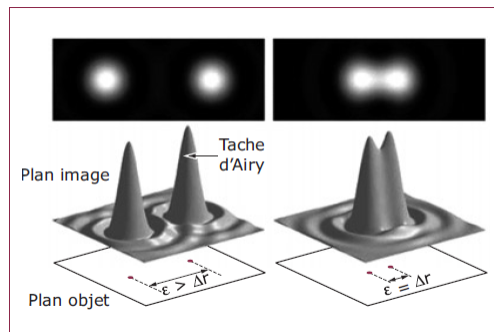


FIGURE 1.2: Illustration du concept de résolution optique (au sens d'Abbe et Rayleigh). Tiré de [5]

La résolution d'un système optique s'exprime mathématiquement par la formule de Rayleigh :

$$\Delta r = 1.22 \times \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \approx \frac{\lambda}{2 \cdot ON} \quad (1.1)$$

Avec Δr la résolution optique, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, n l'indice du milieu de propagation, θ le demi-angle de collection du système optique considéré et ON son ouverture numérique. Afin d'obtenir une meilleure résolution, d'après l'équation (1.1), il est possible :

- de diminuer la longueur d'onde du rayonnement incident (exemple en figure 1.3),
- de travailler dans un milieu d'indice plus élevé (avec des objectifs à immersion),

- d'améliorer la collection pour que $\sin \theta$ tende vers 1. Pour cela, on utilise des objectifs à grande ouverture numérique qui imposent de travailler en immersion.

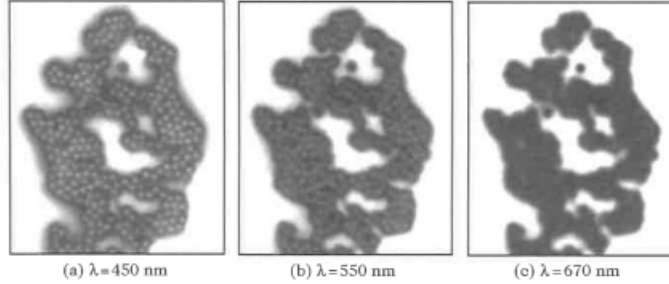


FIGURE 1.3: Image de billes de 500 nm recouvertes d'or obtenues par microscopie optique classique pour trois longueurs d'onde différentes : a) à 450 nm, b) à 550 nm et c) à 670 nm. Image tirée de [4].

Pour un microscope fonctionnant dans le visible, la résolution atteignable est proche de 250 nm. Cette valeur de résolution est grande comparée aux tailles typiques des nano-objets (un nano-objet est défini comme étant un objet dont au moins une de ses dimensions est de taille nanométrique, allant de 1 nm à une centaine de nanomètres) et les techniques de microscopie dites "classiques" s'avèrent insuffisantes pour distinguer le signal de deux nano-objets séparés d'une distance inférieure à Δr .

1.1.2 Décomposition du champ électrique : formalisme du spectre angulaire

Cette décomposition permet d'introduire la notion d'onde évanescente d'un point de vue mathématique en partant des équations de Maxwell. Le principe du formalisme du spectre angulaire consiste à décomposer le champ électrique $\mathbf{E}(x, y, z, t) = \underline{\mathbf{E}}(x, y, z) \exp(-i\omega t)$ en une somme infinie d'ondes planes monochromatiques. Comme présenté sur la figure 1.4, nous nous intéresserons à la propagation vers les z positifs d'une onde dans le vide à travers une ouverture placée en $z = 0$. La seule hypothèse posée est que le champ en $z = 0$ est supposé connu et on cherche à exprimer le champ électrique $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ pour un plan à $z = \text{constante}$.

L'équation de propagation dans le vide s'écrit :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.2)$$

avec c : la vitesse de la lumière dans le vide.

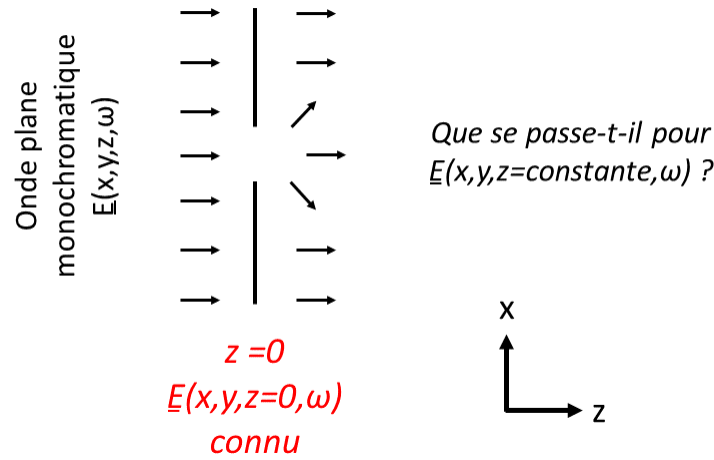


FIGURE 1.4: Propagation d'une onde plane : formalisme du spectre angulaire

Le champ $\mathbf{E}(r, t)$ est lié à sa transformée de Fourier $\underline{\mathbf{E}}(r, \omega)$ par rapport à la variable temporelle de la manière suivante :

$$\mathbf{E}(r, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{\mathbf{E}}(r, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (1.3)$$

En réinjectant l'équation (1.3) dans l'équation (1.2), on obtient l'équation de Helmholtz. En considérant des variations sinusoïdales du champ $\mathbf{E}(r, t)$ et en utilisant les propriétés de la transformée de Fourier, la notation complexe nous permet de nous affranchir de la dépendance sur les dérivées temporelles :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [\nabla^2 \underline{\mathbf{E}} + \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\mathbf{E}}] \exp(-i\omega t) d\omega = 0 \quad (1.4)$$

Les fonctions $\exp(-i\omega t)$ forment une base des fonctions intégrables, ce qui entraîne :

$$\nabla^2 \underline{\mathbf{E}} + \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\mathbf{E}} = 0 \quad (1.5)$$

En considérant un plan à $z = \text{constante}$, on peut décomposer, toujours avec le formalisme de Fourier, le champ électrique en une somme infinie d'ondes planes selon x et y : il s'agit du formalisme du spectre angulaire. La dépendance en ω est omise (mais bien présente) pour plus de lisibilité.

Le champ électrique $\underline{\mathbf{E}}(x, y, z)$ est lié à sa transformée de Fourier spatiale 2D $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)$ selon les directions x et y par :

$$\underline{\mathbf{E}}(x, y, z) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) \exp[i(k_x x + k_y y)] dk_x dk_y \quad (1.6)$$

En combinant les équations (1.5) et (1.6), on obtient :

$$\frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} [\nabla^2 \hat{\mathbf{E}} + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\mathbf{E}}] \exp[i(k_x x + k_y y)] dk_x dk_y = 0 \quad (1.7)$$

Toujours en considérant que les fonctions exponentielles forment une base et en utilisant les propriétés de la dérivation des transformées de Fourier, on a :

$$\frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial^2 \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2 \right) \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) \right] \exp(i(k_x x + k_y y)) dk_x dk_y = 0 \quad (1.8)$$

Donc

$$\frac{\partial^2 \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2 \right) \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) = 0 \quad (1.9)$$

Nous obtenons une équation différentielle linéaire, du deuxième ordre, à coefficients constants et sans second membre. La solution générale de l'équation (1.9) s'écrit comme la somme de deux exponentielles :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) = \mathbf{A}(k_x, k_y, z) \exp(i\gamma z) + \mathbf{B}(k_x, k_y, z) \exp(-i\gamma z) \quad (1.10)$$

Avec γ la composante de l'onde selon la direction z telle que :

$$\gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2 \quad (1.11)$$

De plus, nous avons postulé que seules les ondes se propageant vers les z positifs sont considérées, le coefficient \mathbf{B} est donc nul.

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) = \mathbf{A}(k_x, k_y, z) \exp(i\gamma z) \quad (1.12)$$

Maintenant que nous connaissons l'expression de $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)$, une transformée de Fourier inverse nous permet de retrouver l'expression de $\underline{\mathbf{E}}(x, y, z)$:

$$\underline{\mathbf{E}}(x, y, z) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}(k_x, k_y, z) \exp(i(k_x x + k_y y + \gamma z)) dk_x dk_y \quad (1.13)$$

En choisissant $z = 0$ (où le champ est supposé connu) dans l'équation (1.13), on obtient :

$$\underline{\mathbf{E}}(x, y, 0) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}(k_x, k_y, 0) \exp(i(k_x x + k_y y)) dk_x dk_y \quad (1.14)$$

On remarque que $\mathbf{A}(k_x, k_y, 0)$ n'est autre que la transformée de Fourier du champ $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, 0)$, c'est-à-dire du champ $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)$ au plan $z=0$. En combinant (1.13) et (1.14), on obtient finalement :

$$\underline{\mathbf{E}}(x, y, z) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, 0) \exp(i(k_x x + k_y y + \gamma z)) dk_x dk_y \quad (1.15)$$

Ces équations sont valables quel que soit z car aucune approximation n'a été faite.

Concernant le coefficient γ , nous pouvons distinguer deux cas :

- Soit $\frac{\omega^2}{c^2} > k_x^2 + k_y^2$, on a $\gamma = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 - k_y^2}$. γ est donc réel et en considérant l'expression (1.12), ce cas correspond à des ondes propagatives vers les z positifs,
- Soit $\frac{\omega^2}{c^2} < k_x^2 + k_y^2$, on a $\gamma = i\sqrt{-\frac{\omega^2}{c^2} + k_x^2 + k_y^2}$. γ est donc imaginaire pur et en considérant l'expression (1.12), ce cas correspond à des ondes exponentiellement décroissantes vers les z positifs : il s'agit d'ondes évanescentes qui restent confinées à la surface de l'échantillon.

Dans le premier cas, on s'intéresse à des vecteurs d'onde petits (devant $\frac{\omega^2}{c^2}$), c'est-à-dire des détails de surface de grande taille par rapport à la longueur d'onde. Dans le second cas, on s'intéresse à des vecteurs d'onde grands (devant $\frac{\omega^2}{c^2}$), c'est-à-dire des détails de surface de petite taille par rapport à la longueur d'onde.

La décomposition du champ électrique en utilisant le formalisme du spectre angulaire met en évidence que le champ électrique est composé d'ondes planes propagatives (cas $k_x^2 + k_y^2 < \frac{\omega^2}{c^2}$) et d'ondes évanescentes (cas $k_x^2 + k_y^2 > \frac{\omega^2}{c^2}$) qui ne sont présentes qu'à proximité immédiate de l'échantillon.

Une partie de l'information contenue dans le champ évanescent est donc perdue durant la propagation. Ainsi, la propagation est habituellement qualifiée de filtre passe-bas pour les vecteurs d'onde. Or, ce sont les vecteurs d'onde de grande norme qui portent l'information fine de surface. Un autre moyen de s'en rendre compte est de réécrire l'équation (1.15) comme un produit de convolution entre le champ à $z = 0$ et un opérateur de propagation $\underline{H}(x, y, z) = \exp(i\gamma z)$:

$$\underline{\mathbf{E}}(x, y, z) = \underline{H}(x, y, z) * \underline{\mathbf{E}}(x, y, 0) \quad (1.16)$$

Ou encore, dans l'espace de Fourier (spatial) :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z) = \hat{H}(k_x, k_y, z) \cdot \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, 0) \quad (1.17)$$

L'équation (1.17) représente bien la notation de filtrage de signaux avec :

- $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, 0)$, la fonction à filtrer,
- $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y, z)$, la fonction filtrée,
- $\hat{H}(k_x, k_y, z) = \exp(\pm i k_z z)$, la fonction de transfert responsable du filtrage.

On peut estimer une distance caractéristique de décroissance comme étant $\delta \approx \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$ dans le vide (ou $\frac{\lambda}{2\pi n}$ avec n , l'indice de réfraction du milieu).

Ainsi, le champ proche est défini comme étant le domaine où les ondes évanescentes sont encore présentes. Plus précisément, au-delà d'une distance $\frac{\lambda}{2\pi}$ à l'échantillon, il s'agit du champ lointain (voir figure 1.5).

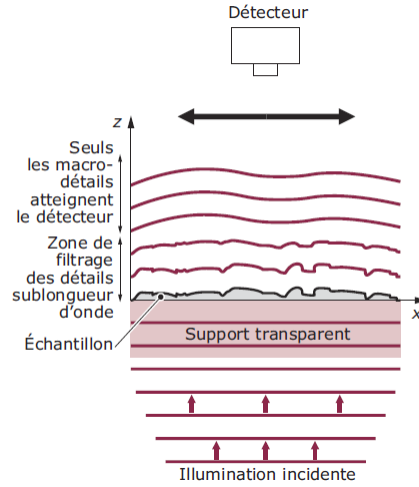


FIGURE 1.5: La propagation du champ après interaction avec une surface agit comme un filtre passe-bas pour les vecteurs d'onde. Figure issue de [5]

La limite de diffraction est intimement liée à la relation d'incertitude d'Heisenberg. En physique quantique, cette relation exprime le caractère quantique de la matière et lie l'incertitude sur la position selon une direction Δx d'une particule et celle sur son impulsion $\Delta \hbar k$ selon cette même direction (k étant le vecteur d'onde). Le produit de ces deux termes ne peut qu'excéder $\frac{\hbar}{2}$. Soit, par exemple selon l'axe x :

$$\Delta x \cdot \Delta \hbar k_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.18)$$

Transposée à l'optique [6], l'incertitude sur la position est associée à la résolution spatiale d'un système optique et est liée à une certaine gamme de vecteur d'onde. La valeur maximale de cette gamme de vecteurs d'onde est obtenue pour $\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda}$, soit :

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi} \quad (1.19)$$

La figure 1.6 propose une représentation graphique de l'incertitude sur la position en fonction de l'incertitude sur l'impulsion afin de résumer les gammes de vecteurs d'onde mises en jeu durant la propagation d'une onde plane.

Afin de dépasser la limite de diffraction, des techniques spécifiques au champ lointain ont été développées. Ces techniques s'appuient soit sur la superfocalisation qu'offrent les métamatériaux (matériaux possédant un indice optique négatif) pour en faire des lentilles parfaites (dans le sens focalisation parfaite : l'image d'un objet ponctuel est un objet ponctuel) (Pendry et al. [7], lentille de Vasselago) soit par le phénomène de super-oscillations générées par un masque nanostructuré (Rotgers et al. [8], [9]). En microscopie, on peut citer les techniques primées par le prix Nobel de chimie 2014 [10] : le

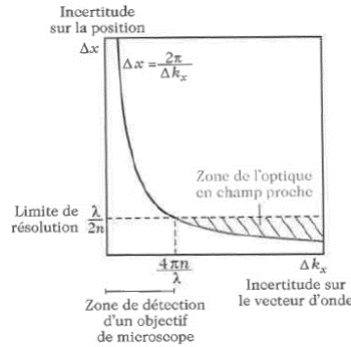


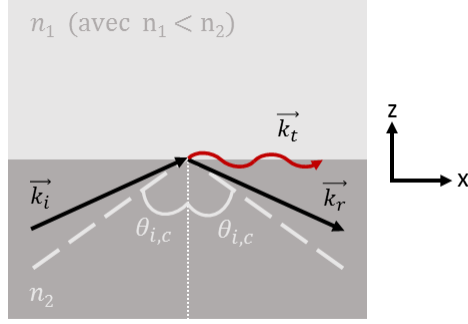
FIGURE 1.6: Représentation graphique de la zone concernée par le champ proche avec les notations du principe d'incertitude d'Heisenberg. Une relation d'incertitude moins restrictive ($\Delta x \cdot \Delta k \geq 2\pi$) a été adoptée. Tiré de [4]

STED (*STimulated Emission Depletion*) où un laser impulsif dit " STED " permet une ingénierie de la PSF d'un laser d'excitation (voir Hell et al. [11] et Dyba et al. [12]). Il est aussi possible de citer le PALM (*PhotoActivated Localization Microscopy*) ou le STORM (*Stochastic Optical Reconstitution Microscopy*). L'échantillon est marqué par des espèces fluorescentes réversiblement photochromiques. Ces fluorophores sont excités par paquets et pour chaque émission de fluorophores, leur localisation est enregistrée. En répétant ce processus (plus de 10^5 fois) et en cumulant les données enregistrées, il est possible de reconstituer une image de l'échantillon dont la résolution n'est plus dépendante de la limite d'Abbe mais par la localisation des fluorophores (Heintzmann et al. [13], Nelson et al. [14], Orrit et al. [15]). Il existe donc des moyens pour contourner la limite de diffraction en passant par le champ lointain. Cependant, la mise en œuvre expérimentale de ces techniques n'est pas aisée. De plus, le STED, le PALM et le STORM se limitent aux échantillons contenant des espèces fluorescentes et l'utilisation des super-oscillations est indissociable d'anneaux parasites. Bien que de nombreux travaux très intéressants continuent à être accomplis sur ces techniques, nous n'en parlerons pas dans la suite du manuscrit. Pour dépasser la limite de diffraction, nous sommes plutôt intéressés au champ proche, aux ondes évanescentes et à leur localité.

1.1.3 Localité des ondes évanescentes

Génération d'ondes évanescentes par réflexion totale

Une manière de générer des ondes évanescentes est d'utiliser une interface éclairée en réflexion totale par un faisceau lumineux. D'après les lois de Snell-Descartes, en passant d'un milieu plus réfringent d'indice n_2 à un milieu moins réfringent d'indice n_1 , il est possible de se retrouver en situation de réflexion totale si l'angle d'incidence θ_i est supérieur à un angle critique $\theta_{i,c}$. Ce cas de figure est illustré en figure 1.7. Cette valeur de $\theta_{i,c}$ dépend des indices des milieux : $\theta_{i,c} = \arcsin(n_1/n_2)$.


 FIGURE 1.7: Cas d'une réflexion totale à l'interface de deux milieux d'indice n_1 et n_2 .

Si on considère une onde électromagnétique incidente $\vec{E}_i = E_{0,i} \exp[-i(\vec{k}_i \vec{r} + \omega t)]$, les ondes réfléchies et transmises se notent respectivement $\vec{E}_r = E_{0,r} \exp[-i(\vec{k}_r \vec{r} + \omega t + \varphi_r)]$ et $\vec{E}_t = E_{0,t} \exp[-i(\vec{k}_t \vec{r} + \omega t + \varphi_t)]$. À l'interface, le vecteur d'onde du faisceau transmis peut se décomposer en une composante selon l'axe x (parallèle à l'interface) et en une composante selon l'axe z (perpendiculaire à l'interface) :

$$\vec{k}_t \begin{cases} k_x = k_t \sin \theta_t \\ k_z = k_t \cos \theta_t \end{cases} \quad (1.20)$$

où, dans l'équation (1.20), $\sin \theta_t > 1$ (cas de la réflexion totale, le faisceau transmis " n'existe pas ") et dépend de θ_i . En effet, en utilisant la relation de Snell-Descartes, on obtient :

$$\sin \theta_t = \frac{n_2}{n_1} \sin \theta_i \quad (1.21)$$

d'où l'expression de $\cos \theta_t$:

$$\cos \theta_t = \pm i \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1} \sin \theta_i\right)^2 - 1} \quad (1.22)$$

Connaissant les composantes de \vec{k}_t , on peut exprimer le champ transmis \vec{E}_t vers le milieu d'indice n_1 :

$$\vec{E}_t = E_{0,t} \exp[-i(k_t \frac{n_2}{n_1} \sin \theta_i x - \omega t + \varphi_t)] \exp(-k_t \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1} \sin \theta_i\right)^2 - 1} z) \quad (1.23)$$

Il est intéressant de noter que la composante selon z (perpendiculaire à la surface) décroît exponentiellement avec la distance à l'interface : il s'agit bien là d'ondes évanescentes.

En pratique, la configuration de Kretschmann et la configuration d'Otto s'appuient sur cette configuration de réflexion totale, respectivement à une interface prisme métal à une interface prisme diélectrique (air dans le cas de la figure 1.8b), permettant de générer des ondes évanescentes localisées.



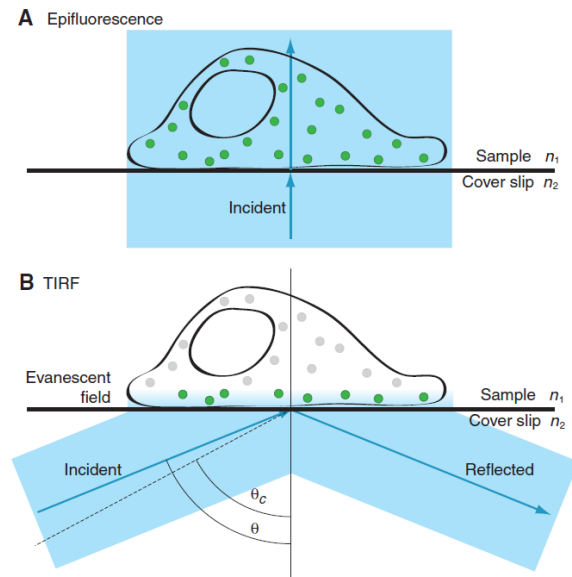
FIGURE 1.8: Génération d'ondes évanescentes avec un prisme

Exemples d'utilisation des ondes évanescentes

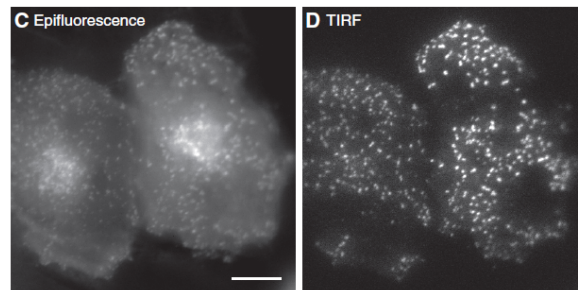
La première interaction entre champ évanescent et des particules micrométriques a été réalisée par Kawata et al. [16] à la surface d'un prisme. Les particules se translatent sous l'effet du champ évanescent produit par réflexion totale. La polarisation du faisceau incident a une incidence sur leur vitesse.

Le confinement des ondes évanescentes est aussi exploité en TIRF (abréviation de *Total Internal Reflection Fluorescence microscopy*). En effet, en utilisant les ondes évanescentes, seule la zone du champ proche est soumise à une excitation : il est possible de s'affranchir d'un bruit de fond de fluorescence comme en épifluorescence classique (voir sur les figures 1.9a et 1.9b).

Les ondes évanescentes constituent une " mine d'or " d'information (expression d'O. Costa de Beauregard). La difficulté est de pouvoir interagir avec ce champ évanescent dans le champ proche et d'en extraire les informations portées par les ondes évanescentes. Pour cela, la microscopie optique en champ proche a été développée.



(a) Comparaison du volume d'excitation (en bleu) en épifluorescence (haut) et en TIRF (bas). Les points verts et gris représentent respectivement des fluorophores excités et des fluorophores non excités. En TIRF, seul le champ proche est excité.



(b) Deux images de fluorophores " Clathrin light chain - GFP " dans une cellule, obtenues en épifluorescence (gauche) et en TIRF (droite). Le signal de fond obtenu en épifluorescence n'apparaît pas en TIRF.

FIGURE 1.9: Exemple d'application du TIRF. Extrait de [17]

1.2 La microscopie en champ proche

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'une manière de dépasser la limite de diffraction est d'interagir avec les ondes évanescentes. Il est alors nécessaire d'aller chercher l'information directement dans le champ proche. Un nouvel outil a été développé :

le microscope optique en champ proche (SNOM en anglais pour *Scanning Near field Optical Microscopy*). De nombreux détails (quelques uns repris dans cette partie) peuvent être trouvés dans les références [18], [19], [20].

1.2.1 Historique

Historiquement, l'idée d'interagir avec le champ proche remonte à un échange épistolaire entre un scientifique irlandais nommé Edward Hutchinson Synge et Albert Einstein. Synge [21] pensait utiliser un nano-objet balayant la surface et servant à diffuser les ondes évanescentes pour les détecter en champ lointain : il s'agit de la frustration optique. Einstein proposa plutôt d'utiliser une nano-ouverture pour obtenir ce résultat. Synge fut le premier à introduire le concept de " balayage " tel qu'il est mis en œuvre dans les microscopies à sonde locale. Il s'agit de techniques recherchées demandant du matériel assez précis. Leur échange constitue en fait les prémices des différents modes d'utilisation de la microscopie en champ proche. La limitation dans la réalisation pratique de leur proposition est qu'à l'époque, il n'existait pas de dispositifs pour déplacer à l'échelle nanométrique la particule ou le nano-trou au-dessus de l'échantillon ce qu'a souligné Synge pour qui son idée reste tout à fait abstraite, même s'il avait déjà eu l'idée d'utiliser des cellules piézoélectriques pour effectuer un balayage fin au-dessus d'un échantillon [22].

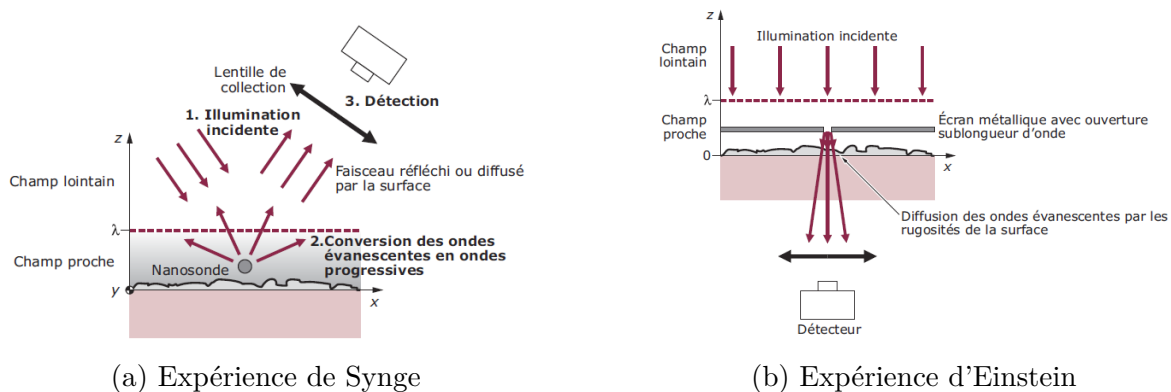


FIGURE 1.10: Expériences fondatrices du SNOM. Images extraites de [5].

La réalisation expérimentale du premier microscope à sonde locale avec un contraste optique date de 1984 avec l'article de Pohl et al. [23] (Ash & Nicholls [24] avaient réalisé une expérience similaire dans le domaine des micro-ondes (résolution $\lambda/60$ un peu plus tôt). Dans cet article, Pohl reprend le principe du stéthoscope médical et transpose son fonctionnement des ondes sonores aux ondes lumineuses. La sonde est un cristal de quartz placé près de l'échantillon. Une extrémité de ce quartz a été taillée pour obtenir

une pointe de 30 nm de rayon de courbure et l'autre extrémité a été polie. Le quartz est monté sur un dispositif piézoélectrique et sous l'application d'une tension, le quartz se déplace vers l'échantillon jusqu'à ce qu'un trou nanométrique se forme du côté de l'extrémité effilée après impact avec l'échantillon. En faisant passer une source lumineuse dans le quartz par la partie polie et en collectant le signal après passage par le trou puis l'échantillon, Pohl obtient des images avec une résolution surpassant la résolution limite de Rayleigh (voir figure 1.11).

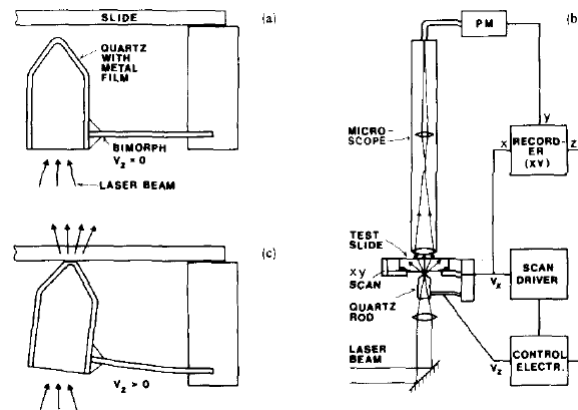


FIGURE 1.11: Principe expérimental du " stéthoscope optique " de Pohl et al. (a) Un cristal de quartz joue le rôle de sonde et est placé face à un échantillon. Sous l'action d'une tension, le quartz (matériau piézoélectrique) bouge vers l'échantillon et forme le nanotrou (c). (b) Dispositif expérimental utilisé. Images extraites de [23].

L'interaction entre la pointe et l'échantillon peut être assez complexe rendant l'interprétation des images non triviales. D'autant plus que, comme nous le verrons dans la partie suivante, le volume d'interaction est très faible et le signal se trouve fortement entaché de bruit.

1.2.2 Principe

En microscopie optique en champ proche, une sonde nanométrique est placée dans le champ proche pour interagir de façon assez complexe avec un échantillon. La résolution obtenue en SNOM n'est plus limitée par la diffraction mais par la taille caractéristique de la pointe (différents cas détaillés ci-dessous) et aussi par le confinement du champ (directement liée à la distance pointe échantillon). Ce confinement du champ nécessite de travailler avec des spots ultrafins et travailler à faible distance [25].

La microscopie en champ proche repose sur un flux de photons confiné entre une sonde et la surface d'un échantillon. La quantité de signal utile est finalement assez faible due à la taille de la jonction. De plus, la détection de cette lumière est limitée par l'ouverture numérique du système de collection. Il n'est pas envisageable d'augmenter la puissance

de l'excitation incidente, celle-ci altérerait l'échantillon en cours de caractérisation et peut conduire à sa destruction ou à la génération d'artéfacts.

Le flux de lumière transmis est directement lié aux propriétés optiques locales de l'échantillon et dépend aussi de ses propriétés diélectriques et topographiques. Selon la géométrie de la sonde, plusieurs modes d'utilisation peuvent être définis. Dans les deux cas, l'objectif est le même : la collection des ondes évanescentes. Les mécanismes mis en jeu pour récupérer ces informations ne sont pas les mêmes non plus selon les modes de SNOM. Dans tous les cas, un confinement du flux de photons est observé [26] et il faut pouvoir contrôler la distance pointe - échantillon.

Le SNOM à pointe à ouverture

La pointe utilisée est creuse en son cœur pour interagir avec les ondes évanescentes. Ce trou débouchant va permettre soit d'exciter les sondes évanescentes en envoyant une source lumineuse à travers la fibre, soit de capter directement les ondes évanescentes. Ainsi, le SNOM à ouverture peut être utilisé en mode collection ou en illumination (voir figure 1.12).

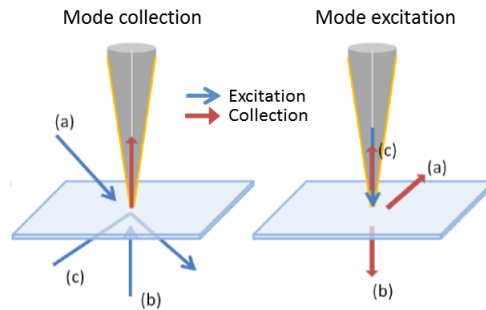


FIGURE 1.12: Modes d'utilisation d'un SNOM à ouverture. (Gauche) En mode collection : (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en réflexion totale. (Droite) En mode illumination (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en illumination-collection.

La pointe est généralement fabriquée à partir d'une fibre optique chauffée (par exemple par un laser CO_2), étirée et recouverte d'aluminium (voir figure 1.13a) pour confiner le champ. Seul le bout de la pointe n'est pas recouvert laissant une ouverture de diamètre d'environ 50 nm (voir figure 1.13b).

Au-delà de la fabrication, une difficulté supplémentaire avec ce type de pointe est la quantité d'information pouvant transiter dans la fibre. Cette quantité de lumière dépend de l'angle au sommet du cône de la sonde, du diamètre de l'ouverture et de la coupure du guide d'onde que constitue la fibre étirée. Pour une sonde avec une ouverture de 100 nm, seule une partie infime (environ 10^{-4}) est transmise (voir figure 1.14). Le modèle de Bethe/Bouwkamp prévoit une évolution du facteur de transmission en

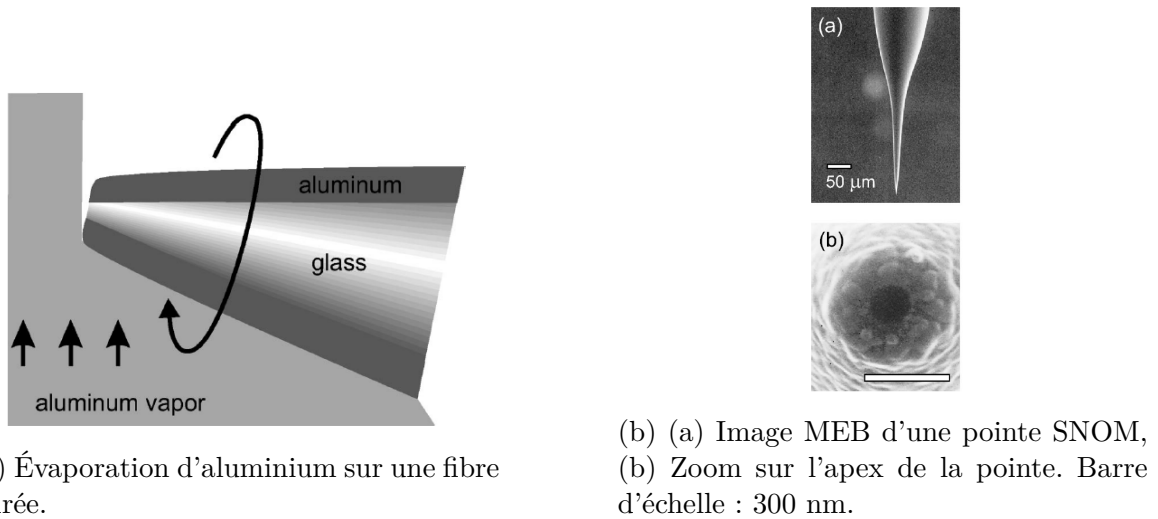


FIGURE 1.13: Pointe SNOM à ouverture. Images extraites de [27].

a^4 , a représentant le diamètre de l'ouverture.

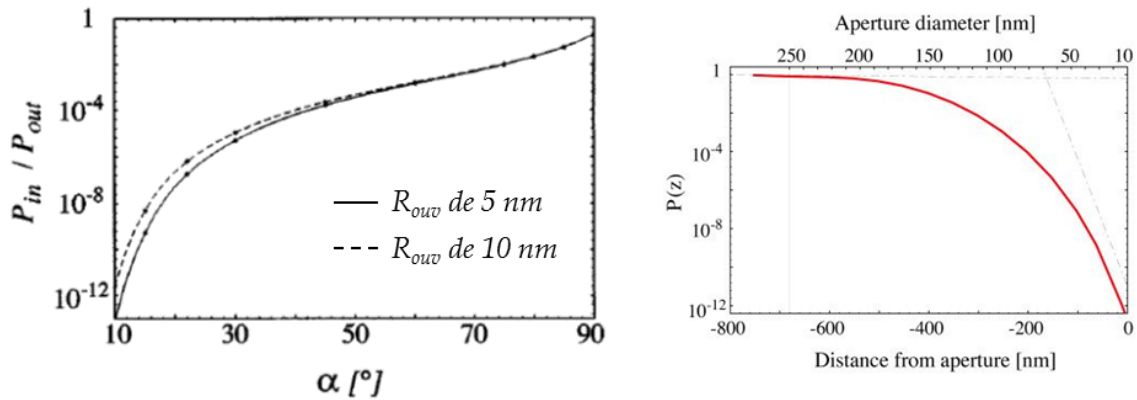


FIGURE 1.14: Transmission pour un SNOM à ouverture. (Gauche) Puissance transmise à travers la fibre selon l'angle au sommet de la sonde. L'effet du rayon de l'ouverture R_{ouv} est moins critique sur le signal comparé à l'effet de l'angle au sommet de la sonde. Image extraite de [28]. (Droite) Puissance transmise à travers la fibre selon la taille de l'ouverture. Issu de [29]

La couche d'aluminium peut en plus ne pas être forcément homogène et des effets d'échauffement peuvent apparaître au niveau de l'aluminium, limitant la puissance incidente acceptable. Betzig et al. [30] fait partie des premiers groupes à avoir montré des résultats avec ce type de SNOM.

La résolution pour les SNOM à ouverture est directement liée à la taille de l'ouverture nanométrique de la sonde, la PSF a une extension réduite par rapport à celle de la microscopie en champ lointain (la taille du spot obtenu est donnée par l'ouverture de la sonde) et finalement, il paraît complexe d'utiliser des sondes avec une ouverture inférieure à 50 nm sans avoir une puissance de transmission trop faible.

Le SNOM à pointe sans ouverture

Contrairement au cas précédent, la pointe n'est pas creusée. La pointe est utilisée telle quelle et son apex joue le rôle d'antenne (analogie provenant des micro-ondes et des ondes radio établie par Wessel [31] en 1985) (voir partie " Effet de pointe " du chapitre 2) pour agir soit comme un nanodiffuseur des ondes évanescentes du champ proche vers le champ lointain pour une détection en champ lointain, soit comme nanoexcitateur d'ondes évanescentes si le faisceau optique excitateur est focalisé sur le point.

Le SNOM sans ouverture peut être utilisé en mode diffusion ou excitation (voir figure 1.15).

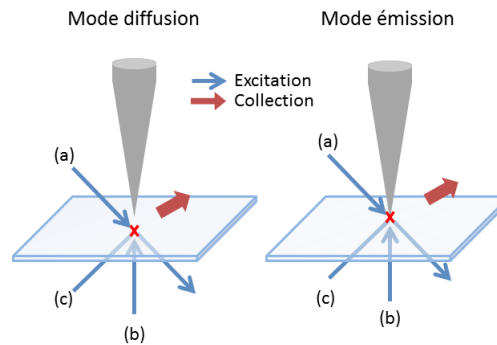


FIGURE 1.15: Modes d'utilisation du SNOM sans ouverture. (Gauche) En mode diffusion, excitation au niveau de l'échantillon (croix rouge) : (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en réflexion totale. (Droite) En mode excitation, excitation au niveau de l'apex de la pointe (croix rouge) : (a) en réflexion, (b) en transmission, (c) en réflexion totale.

Dans tous les cas, le signal diffusé par la pointe est faible (la pointe a une dimension très réduite) et est noyé dans celui d'excitation. Des procédés pour récupérer le signal de diffusion par la pointe ont été mis en place. On peut citer :

- la démodulation du signal de diffusion à une harmonique supérieure. En appliquant un mouvement d'oscillation à la pointe, on récupère le signal diffusé modulé $|E_{diffusé}|^2$ au moyen d'une détection synchrone pour l'extraire du fort signal excitateur,
- les moyens interférentiels : le signal d'excitation et le signal modulé diffusé interfèrent. Une partie du faisceau excitateur est déviée et se recombine avec le signal

diffusé. Comme dans le cas précédent, une détection synchrone analyse le signal. Cette fois-ci, l'entrée de la détection synchrone n'est pas le signal diffusé mais le terme d'interférence $E_{diffusé} \times E_{excitation} \times \cos(\varphi)$. En s'arrangeant pour avoir $\cos(\varphi) = 1$, le signal en entrée de la détection synchrone est plus fort par rapport au cas précédent, facilitant l'extraction du signal diffusé.

Les premiers articles avec ce type de SNOM datent aussi des années 90 [32].

Même avec les moyens de détection décrits, détecter le signal diffusé avec une pointe de rayon de courbure inférieur à 30 nm devient compliqué.

Le PSTM

Une autre configuration de la microscopie en champ proche propose de générer des ondes évanescentes à la surface d'un échantillon transparent par réflexion totale (à travers un prisme par exemple comme présenté dans la partie 1.1.3). Le champ évanescent interagit avec une fibre fine non métallisée et des photons " transitent " du champ proche vers le champ lointain à travers la pointe qui est balayée au-dessus de l'échantillon (voir figure 1.16). Cette technique présente de fortes ressemblances avec le STM (où des électrons du courant tunnel transitent d'un échantillon conducteur vers une pointe métallique). Le nom de ce dispositif découle de cette analogie : le PSTM pour *Photon Scanning Tunneling Microscopy*. Il s'agit d'un cas particulier du SNOM à ouverture (cas c des figures 1.12).

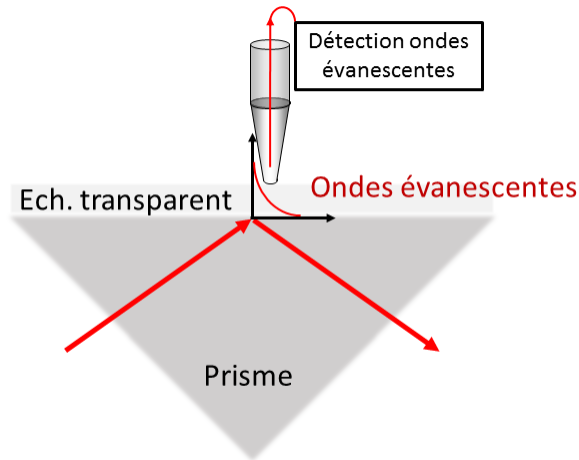


FIGURE 1.16: Principe du PSTM. Les flèches rouges indiquent le trajet de la lumière. Inspiré de [33].

Les ondes évanescentes ayant la particularité d'avoir une décroissance exponentielle en s'éloignant de la surface, la distance sonde échantillon a un impact majeur sur le signal mesuré, comme l'indique la figure 1.17.

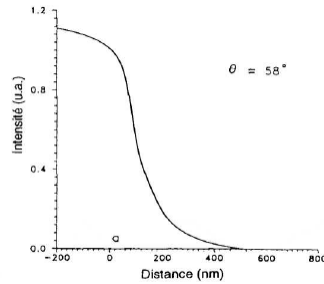


FIGURE 1.17: Effet de la distance sonde-prisme sur le signal mesuré. Exemple avec un angle d'incidence (en réflexion totale) $\theta = 58^\circ$. Extrait de [34].

Le type de courbe en figure 1.17 peut être généralisé pour tout type de SNOM. La distance pointe échantillon devient alors une grandeur clef à réguler.

Régulation de la hauteur et artefacts de mesure

La sonde est donc placée très près de la surface de l'échantillon pour interagir avec le champ proche et doit de ce fait, être réactive à tout changement de topographie de surface. Betzig en 1992 [35], puis Karrai et al. en 1995 [36] proposent la régulation de la hauteur par les forces de cisaillement (shear-force) où la sonde est portée par un système oscillant à sa fréquence de résonance. La pointe oscille alors latéralement au-dessus de l'échantillon. L'interaction entre la pointe et la surface modifie la nature de l'oscillation, ce qui permet de réguler la hauteur de la pointe par rapport à l'échantillon. La figure 1.18 montre l'exemple de la diminution de l'amplitude d'oscillation quand la sonde s'approche de la surface.

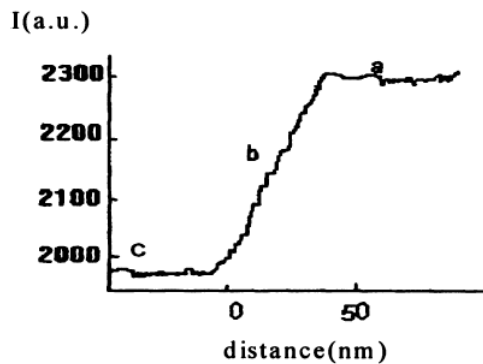


FIGURE 1.18: Influence de l'amplitude d'oscillation de la sonde en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon. Zone a : pas d'interaction entre pointe et échantillon, zone b : interaction entre pointe et échantillon et zone c : contact entre pointe et échantillon. Tiré de [37].

Un autre mode possible est le mode résonant où la pointe oscille à résonance perpendiculairement à l'échantillon. Quand l'interaction entre l'échantillon et la sonde s'établit, l'amplitude de l'oscillation, la fréquence de résonance et la phase changent. La régulation de la distance pointe échantillon est basée sur un de ces paramètres. Ce mode de régulation sera explicité plus en détail au chapitre 4.

Les images acquises par microscopie en champ proche peuvent présenter des artefacts [38]. Les méthodes utilisées pour réguler la distance pointe échantillon permettent de reconstruire la topographie de l'échantillon (en mesurant l'intensité lumineuse à distance constante par exemple). Ce mouvement vertical de la pointe (notamment en shear force) peut générer du contraste supplémentaire sur l'image qui s'ajoute au vrai signal optique, surtout lors de discontinuités fortes au niveau de la hauteur de l'échantillon. La résolution s'en retrouve alors dégradée. Les artefacts peuvent aussi provenir de pointes qui se sont modifiées durant les mesures optiques : dans le cas du SNOM à ouverture en mode excitation, il a été observé que le flux laser passant dans la fibre peut faire augmenter la température, la pointe peut alors s'altérer.

Au-delà de ces problèmes d'artefacts, chaque image en microscopie SNOM contient un signal " de fond " qui provient du laser d'excitation et de sa diffusion, autre que de la zone utile. Ce signal de fond est bien supérieur au signal diffusé qui nous intéresse, ce qui limite le rapport signal sur bruit. Un moyen d'optimiser ce rapport serait d'avoir un signal utile à une fréquence différente du bruit. Ainsi, il sera possible de discriminer facilement ce signal du bruit. Pour cela, une nanosource secondaire de lumière (qui émet à une fréquence différente de celle d'excitation) située en bout de pointe balaie la surface d'un échantillon. Les sondes répondant à ce critère sont appelées " sondes actives ", leur principe est présenté dans la partie suivante.

1.3 Nanosources de lumière

Dans cette partie, la notion de sonde active ainsi que leur utilisation pour caractériser optiquement localement des échantillons est présentée.

1.3.1 Principe de la sonde active

La nouveauté qu'apporte la sonde dite " active " est qu'un nano-objet fluorescent est accroché au bout de la sonde (exemple d'une fibre en figure 1.19). Ce nano-objet fluorescent agit comme une source de lumière secondaire excitée par une source primaire extérieure. Ainsi, en approchant une sonde active à proximité de la surface d'un échantillon, on arrive à placer une nanosource de lumière dans le champ proche de l'échantillon. Ce type de sonde apporte aussi un avantage certain d'un point de vue spectral : le nano-objet est choisi de telle sorte que son émission soit décalée spectralement de l'excitation. Ainsi, en plaçant un filtre interférentiel passe-bande pour ne dé-

tecter que le signal d'émission du nano-objet, on s'affranchit d'un des grands problèmes des techniques des SNOM traditionnels en limitant le bruit au niveau des détecteurs.

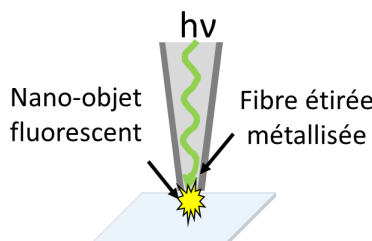


FIGURE 1.19: Principe de la sonde active. Le bout de la sonde est fonctionnalisé et est excité optiquement (ici, géométrie proche d'un SNOM à ouverture) générant une nanosource de lumière qui interagit avec le champ proche.

La fabrication de telles sondes utilise généralement des nano-objets fluorescents. Quelques exemples sont donnés dans la suite de ce chapitre.

1.3.2 Utilisation d'objets fluorescents

La fluorescence est un processus où un fluorophore émet de la lumière après avoir été excité optiquement. La particularité de cette émission spontanée est qu'elle a lieu à une énergie plus petite (ou bien longueur d'onde plus grande) par rapport à l'énergie de l'excitation. La fluorescence fait appel au minimum à 3 niveaux d'énergie (principe simplifié présenté en figure 1.20). La fluorescence constitue ainsi un candidat couramment utilisé pour fonctionnaliser des sondes, les rendant actives.

Utilisation des sondes actives

Afin d'obtenir la meilleure résolution axiale, la zone d'émission active doit être la plus réduite possible. Dans le cas des molécules fluorescentes, l'idéal est donc de travailler avec une molécule unique.

Dans les années 2000, le groupe de V. Sandogdhar [39] publie un article dans lequel une molécule fluorescente unique sert de sonde active. Cette sonde se présente sous la forme d'un micro-cristal de p-terphényl dopé à très faible concentration avec des molécules fluorescentes de terrylène et collé sur une fibre attaquée par électrochimie. Cette expérience fonctionne à très basse température (1,4 K), l'émission des molécules de terrylène devient très " sélective " (spectre fin) et en ajustant la longueur d'onde d'excitation, seule une molécule émet. L'échantillon étudié est une structure périodique à motifs triangulaires comportant un triangle manquant (voir figure 1.21). Il s'agit de la première démonstration expérimentale d'une sonde active à l'échelle d'un nano-objet (une molécule) unique.

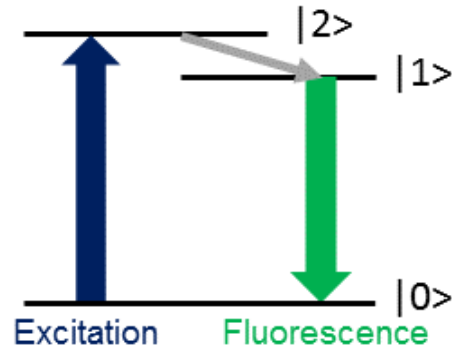


FIGURE 1.20: Diagramme d'énergie pour la fluorescence. Un photon d'énergie $\hbar\omega_{02}$ est absorbé et provoque le gain d'énergie d'un électron de l'état $|0\rangle$ à l'état $|2\rangle$ (transition symbolisée par la flèche bleue). L'électron se désexcite de façon non-radiative de l'état $|1\rangle$ à l'état $|0\rangle$ (flèche grise) puis radiativement en émettant un rayonnement à $\hbar\omega_{10}$ (transition symbolisée par la flèche verte. On a $\hbar\omega_{10} < \hbar\omega_{02}$) : il s'agit de la fluorescence.

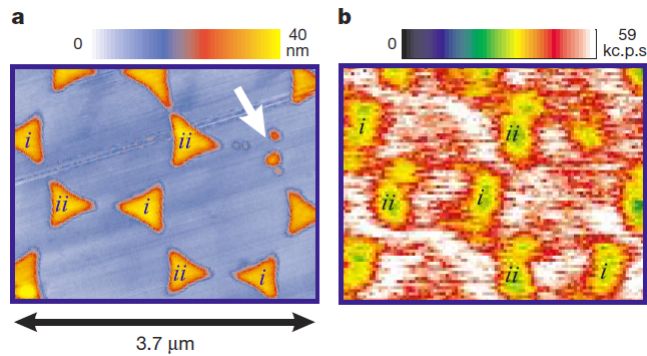


FIGURE 1.21: (a) Image de la topographie de l'échantillon étudié. La flèche indique un triangle manquant, défaut qui est retrouvé en (b) signal optique obtenu en utilisant la sonde active décrite dans l'article.

Cette article pionnier impose toutefois de travailler à basse température. De plus, parmi les nombreuses molécules fluorescentes présentes dans le micro-cristal, il n'est pas possible de savoir de laquelle provient l'émission.

Suite à cette première démonstration, de nombreux travaux expérimentaux touchant aux sondes actives ont vu le jour.

D'autres types de cristaux fluorescents ont aussi été testés dans le groupe de Y. De Wilde à l'ESPCI. Des molécules dopées avec des terres rares (de type Eu^{3+}) sont utilisées pour leur forte fluorescence, leur stabilité et la possibilité d'être exploitables à température ambiante. Le point crucial est l'accrochage du nano-objet en bout de

pointe, qui peut se retrouver proche du bout de la sonde mais pas à l'apex (voir figures 1.22). Les colles employées sont de type cyanoacrylate et réussir à attraper un nano-objet à l'aide d'une pointe n'est possible qu'en utilisant des cellules piézoélectriques pour se déplacer précisément.

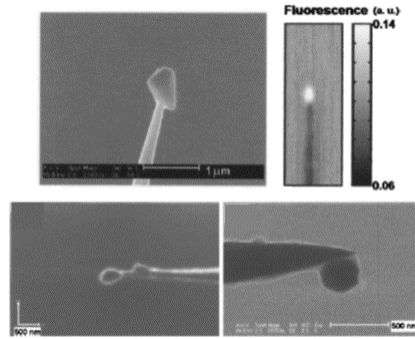


FIGURE 1.22: (haut) Image d'une particule de verre dopée à l'erbium de 500 nm collée sur une sonde et son signal de fluorescence. Tirée de [40]. (bas) Collage au bout d'une pointe d'une particule de verre dopée Erbium et Yttrium. Collage d'une particule près de l'apex de la pointe. Images tirées de [41]

Les sondes présentées en figure 1.22 ont servi à l'imagerie de trous de 250 nm de diamètre [40] ou de sphères d'or de 250 nm [41].

Des objets fluorescents tels que des *quantum dots* (QD) peuvent aussi être utilisés comme sondes actives. Le groupe de S. Huant a publié un article décrivant la fabrication d'une sonde active reposant sur des QD emprisonnés dans une matrice de polymère (PMMA) à très faible concentration [42]. Une image sur des objets micrométriques a été réalisée dans le même groupe quelques années après la démonstration de cette sonde [43]. Plus récemment, des mesures sur des objets nanométriques avec des QD fixés sur une pointe AFM ont été présentées par Liu et al. [44] pour sonder les propriétés d'un nanofil d'argent (voir 1.23).

La fluorescence n'étant pas photostable, d'autres voies d'exploration ont été envisagées pour développer des sondes actives. Certaines structures possèdent des propriétés de luminescence particulières comme le diamant. Le diamant possède une structure cristalline particulière qui porte le même nom. Les centres colorés du diamant sont des défauts dans sa maille cristalline où un atome de carbone est substitué par un atome d'azote. Ces défauts sont excités à $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ et ont une émission de photoluminescence forte, stable et large autour de $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$, d'où l'intérêt qui leur est porté pour constituer des sondes actives. Les centres colorés du diamant sont utilisés pour leur photoluminescence bien particulière et leur capacité à générer des photons uniques [45].

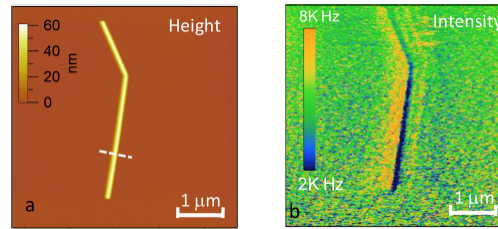


FIGURE 1.23: (a) Topographie de l'échantillon (obtenue par AFM) du nanofil d'argent. (b) Signal de fluorescence associé. D'après [44].

La figure 1.24 présente l'exemple d'une image d'un motif en chrome possédant un défaut sondé par un nano-diamant au bout d'une pointe.

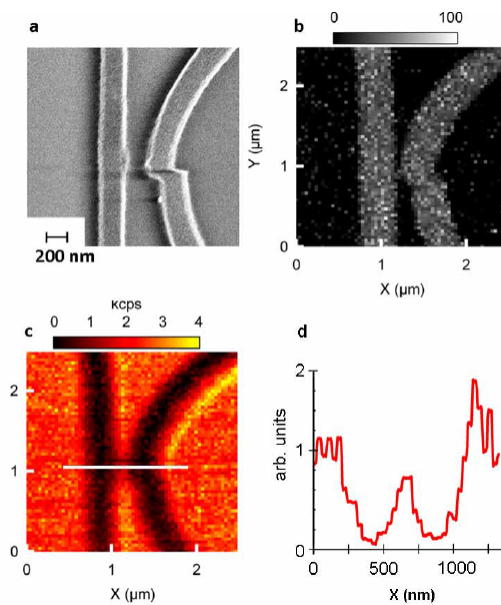


FIGURE 1.24: (a) Image MEB de bandes de chrome. (b) Image topographique associée. (c) Image SNOM enregistrée avec la sonde active. Seul le signal d'émission du nano-diamant est récupéré au moyen d'un filtre passe-bande. (d) Coupe de signal de la ligne blanche tracée en (c). Images extraites de [46].

L'utilisation de nano-objets fluorescents peut présenter quelques limites :

- l'émission de fluorescence ne se fait pas de façon continue : il s'agit du phénomène de photoclignotement (photoblinking),
- les fluorophores n'émettent plus après une excitation optique excessive : il s'agit du phénomène de photoblanchiment (photobleaching).

L'interaction d'un nano-objet fluorescent avec une surface nanostructurée (métallique, notamment) modifie sa caractéristique de désexcitation. La distance entre le fluorophore et la surface de l'échantillon doit être contrôlée précisément car lorsque le fluorophore est placé à proximité immédiate ($< 5 \text{ nm}$) d'une surface métallique, une désexcitation non radiative du fluorophore vers le métal s'opère tout en inhibant toute émission radiative, c'est le *quenching*. Cette phénomène est étudié en détail dans les références [47] ou encore [48]. Cette propriété de la fluorescence peut constituer une limitation en imagerie. Cependant, l'environnement a aussi une influence sur les émetteurs fluorescents à travers l'effet Purcell [49]. Les particularités qu'offre l'interaction d'un émetteur fluorescent avec son environnement sont mises à profit pour l'élaboration de sondes actives pour la caractérisation locale de propriétés optiques. Un exemple est présenté dans le paragraphe suivant.

Balayer une sonde active fluorescente au-dessus d'un échantillon revient à sonder localement les propriétés de l'échantillon, notamment sonder localement la densité locale d'états électromagnétiques (*EM-LDOS* en anglais pour *ElectroMagnetic Local Density of States*). La EM-LDOS est représentatif de la probabilité d'émission spontanée. Pour un fluorophore, cette quantité est directement liée à son taux de désexcitation (via la règle d'or de Fermi, nous le verrons dans le chapitre 3). La *EM-LDOS* doit être considérée dans un milieu bien précis, Drexhage [50] a montré expérimentalement que la *EM-LDOS* est dépendante de son environnement (modification de taux de désexcitation à proximité d'une surface métallique). Plus récemment, Krachmalnicoff et al. [51] ont mesuré la dispersion en terme de temps de vie de fluorescence de billes fluorescentes séparées d'un film semi-continu d'or par une couche de silice. La figure 1.25 montre un exemple de résultats obtenus en sondant à la fois l'intensité et le taux de désexcitation de la fluorescence à la surface de 3 nano-disques d'or de 150 nm de diamètre séparés de 50 nm.

La sonde utilisée est une bille remplie de fluorophore et des simulations numériques ont montré que le signal provient de l'hémisphère bas de la bille directement en interaction avec l'échantillon. Un article plus récent [53] du même groupe reprend ces résultats où seule la partie radiative est sondée. En adaptant le montage expérimental de façon à faire correspondre le trajet utilisé pour l'excitation et celui de la détection, l'utilisation du théorème de réciprocité devient alors possible et le calcul d'une contribution non-radiative apparente de la désexcitation de la fluorescence (composé du taux de désexcitation non-radiatif, la partie radiative hors de portée de la détection et la partie radiative absorbée par la nanostructure) est accessible.

Outre l'utilisation de la fluorescence, d'autres processus optiques peuvent être mis en œuvre pour l'élaboration de sondes actives comme des effets d'optique non-linéaire.

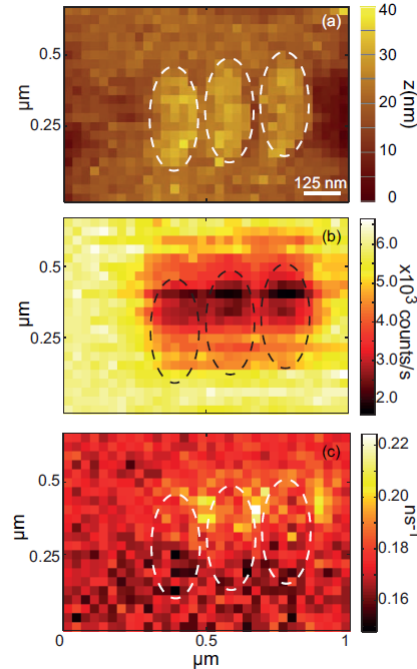


FIGURE 1.25: (a) Topographie de l'échantillon (obtenue par AFM). (b) Signal de fluorescence. (c) Mesure du taux désexcitation de fluorescence (donc de la *EM-LDOS*). Les pointillés représentent la position des nano-disques déduite de la mesure AFM. Les plots ont une forme plutôt ovale que circulaire, sans doute dû à l'attache de nano-objet fluorescent qui est légèrement décalée par rapport au bout de pointe. Images extraites de [52].

1.3.3 Les sondes actives non-linéaires

Dans cette partie, on s'intéresse aux phénomènes d'optique non-linéaire qui permettent d'effectuer la conversion de fréquences optiques. Dans ce manuscrit, on s'intéressera tout particulièrement à la génération de seconde harmonique (SHG). Par rapport à la fluorescence présentée au paragraphe précédent, le processus de SHG est photostable (pas de clignotement ni de photoblanchiment) et n'est pas soumis au quenching car il s'agit d'un phénomène hors résonance.

La génération de seconde harmonique

Le développement de la technologie laser (notamment avec la réalisation du laser rubis de Maimann en 1960) a permis l'accès à des sources de lumière intenses, cohérentes et concentrées. De plus, en travaillant en régime pulsé, les densités de puissance obtenues deviennent très élevées. L'interaction lumière-matière sort alors de son régime linéaire et se fait de façon anharmonique. Franken et al. [54] ont ainsi montré qu'il était possible

d'obtenir de la génération d'une harmonique optique avec une source laser. Les mesures effectuées dans cet article pionnier ne montrent cependant pas une bonne efficacité dans la conversion.

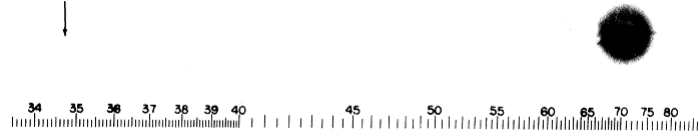


FIGURE 1.26: Mesures effectuées par Franken et al. Le laser a une fréquence proche de 700 nm, l'emplacement de la flèche indique un point (supprimé à l'édition) représentant la conversion de fréquence. Image issue de [54].

Physiquement, la génération de seconde harmonique correspond à une polarisation non-linéaire du milieu excité durant laquelle deux photons à la fréquence ω sont instantanément convertis en un photon à la fréquence 2ω . De ce fait, l'émission et l'excitation sont parfaitement découplées spectralement (si l'excitation se fait à une longueur d'onde λ , la SHG est à $\lambda/2$), l'avantage des sondes actives est toujours conservé. Sa représentation dans un diagramme de Jablonski fait appel à un état fondamental et à deux états virtuels distincts d'un état excité réel.

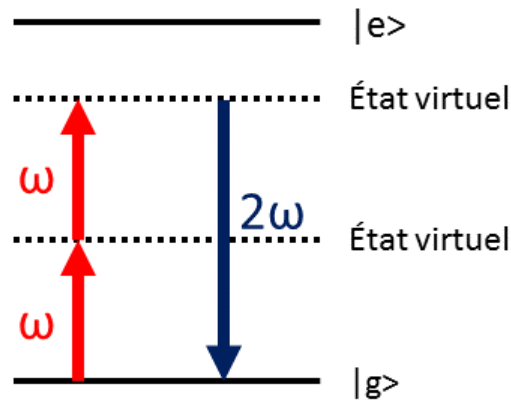


FIGURE 1.27: Diagramme de Jablonski représentant le phénomène de seconde harmonique.

La SHG n'est obtenue que dans le cas de milieux où il n'y a pas de centrosymétrie ou aux interfaces (la centrosymétrie est brisée à l'interface de deux milieux). Elle est utilisée en imagerie [55], en microscopie [56] ainsi que pour sonder les propriétés interfaciales [57] ou plus récemment pour mesurer en temps réel le taux d'adsorption de molécules sur une surface [58] ou pour suivre la croissance épitaxiale d'oxydes [59].

Dans la suite de ce chapitre, deux exemples de sondes actives utilisant la SHG sont présentés :

- le premier exemple se base sur des nanocristaux non-linéaires,
- le second exemple utilise une pointe d’or effilée.

Génération de seconde harmonique à l’aide de nanocristaux non-linéaires

Le $KTiOPO_4$ (KTP) est un matériau utilisé en optique car il possède une bonne réponse non-linéaire. Il existe des cristaux macrométriques de KTP qui permettent de doubler la fréquence d’un faisceau incident. Ces cristaux conservent leurs propriétés non-linéaires à l’échelle nanométrique et peuvent supporter un flux intense de photons. Le groupe de Jean-François Roch à l’ENS Cachan s’est intéressé à ces problématiques durant les thèses de Loc Le Xuan et d’Abdallah Slablab. Différentes tailles de nanoparticules de KTP ont été testées, le signal de SHG étant fortement dépendant de la taille de la nanoparticule (proportionnelle à son rayon à la puissance 6), il devient difficile de détecter de la SHG provenant de nanoparticules de taille inférieure à 30 nm. Pour optimiser le signal du cristal, l’équipe a réduit le temps d’une impulsion laser (inversement proportionnel à l’intensité de SHG du nanocristal). Ces nanocristaux de KTP ont permis de sonder les propriétés optiques de nanostructures d’or. De telles expériences demandent de coller soit un nanocristal unique de KTP soit la nanostructure d’or sur une pointe. On se ramène au problème d’accrochage de la sonde présentée dans le cas de la fluorescence.

Génération de seconde harmonique en bout de pointe

L’apex de pointe est susceptible d’être le siège d’exaltations de champ électromagnétique (voir chapitre 3). Ces exaltations ont la particularité d’être locales et facilitent l’accès aux effets non-linéaires comme la SHG. Ainsi, de la SHG confinée en bout de pointe a été observée.

Neacsu et al. [60], Labardi et al. [61] et Takahashi et al. [62] l’ont démontré expérimentalement (voir figure 1.28) et ont étudié la dépendance du signal en bout de pointe avec la polarisation. Le signal est maximum avec une polarisation dans l’axe de la pointe.

La SHG localisée en bout de pointe peut aussi constituer une sonde active comme le soulignent Bouhelier et al. [63]. Cependant, cette méthode est assez complexe à manier expérimentalement si bien qu’aucune image n’a été répertoriée dans la littérature jusqu’à présent.

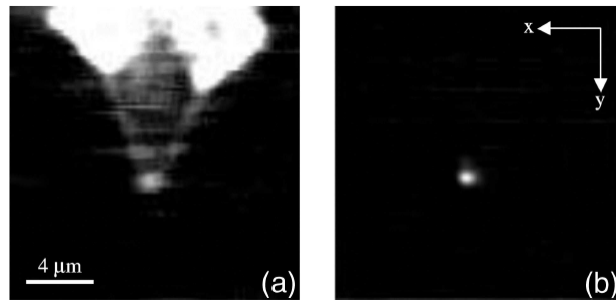


FIGURE 1.28: Signal optique obtenu sur le corps et le bout de la pointe : (a) à la fréquence fondamentale ω , (b) à la seconde harmonique 2ω . Dans le dernier cas, la SHG est confinée à l'apex de la pointe.

Conclusion

La résolution des systèmes optiques peut être améliorée en tenant compte des informations confinées dans le champ proche d'un échantillon. La microscopie en champ proche permet de récupérer ces informations et plusieurs modes d'utilisation existent. Des résolutions de 30 nm peuvent être obtenues. Toutefois, le signal utile est assez faible et est noyé dans le signal utilisé pour l'excitation.

Pour contourner ce problème, les sondes actives permettent d'obtenir une nano-source de lumière localisée dont l'émission est séparée spectralement du signal d'excitation. Reposant souvent sur la fonctionnalisation d'une sonde par un nano-objet fluorescent, elles sont utilisées en imagerie. Elles sont de plus sensibles à leur environnement et permettent la cartographie de la densité locale d'états électromagnétiques. Cependant, dans de nombreux cas, la confection d'une pointe passe par l'accrochage laborieux et incertain de ce nano-objet en bout de pointe. De plus, l'émission des nano-objets peut être optiquement instable. Toutes ces limitations font que finalement, la résolution avec les sondes actives est moins bonne qu'avec le SNOM classique.

Un nouveau type de sonde active a été mis au point : les sondes actives non-linéaires mettant à profit des effets d'optique non-linéaire. Certaines de ces techniques requiert également l'accrochage d'un nano-objet en bout de pointe.

Dans le chapitre suivant, un nouveau concept de **sonde active non-linéaire sans accrochage** basée sur la SHG de molécules orientées en solution est présentée.

Chapitre 2

Un nouveau concept de sonde active non-linéaire

Sommaire

2.1	Principe de l'EFISHG localisé	46
2.1.1	De l'EFISHG à l' <i>EFISHG localisé</i>	46
2.1.2	Optimisation du signal SHG, choix de la molécule	47
2.1.3	Brisure de centrosymétrie dans une jonction STM	50
2.2	Microscopie SHG sous pointe métallique	55
2.2.1	Mise en œuvre de la technique de <i>Nano-EFISHG</i>	55
2.2.2	Banc expérimental	60
2.2.3	Alignement pointe laser : protocole expérimental de réglage .	66
2.2.4	Premiers résultats obtenus	74
2.3	Discussion sur la résolution obtenue	77

LE chapitre précédent a présenté le concept de sonde active et en a donné quelques exemples ainsi que leurs limitations. Un nouveau principe de sonde active a été développé au sein du laboratoire qui dépassent toutes ces limitations : l'utilisation de la SHG de molécules orientées en solution comme sonde active. Cette technique n'est ni soumise aux limitations de la fluorescence ni à la difficulté technique d'accrocher un nano-objet en bout d'une pointe.

Comme toutes les sondes actives, se pose la question de la localisation. Dans le cas de la génération de seconde harmonique, il faut en plus travailler dans un milieu non centrosymétrique comme rappelé au chapitre 1. La localisation peut être d'origine optique et confinée en bout de pointe, comme présenté à la fin du chapitre 1.

Nous avons choisi de travailler avec un effet mêlant à la fois effets optique et électrique, l'EFISHG (pour *Electric Field Induced Second Harmonic Generation*).

2.1 Principe de l'EFISHG localisé

La centrosymétrie d'un milieu peut être brisée en y appliquant un champ électrique statique E_0 . En excitant optiquement ce milieu, il est possible d'obtenir de la SHG. Cette technique est appelée EFISHG. Le principe de l'EFISHG est utilisé dans les expériences présentées ci-dessous, la différence est qu'il est localisé : cette technique a été baptisée " *EFISHG localisé* " ou encore " *Nano-EFISHG* ".

2.1.1 De l'EFISHG à l'EFISHG localisé

L'EFISHG est un phénomène d'optique non-linéaire qui fait intervenir un terme non-linéaire d'ordre 2 et un terme non-linéaire d'ordre 3. La SHG est obtenue après polarisation de la matière suite à l'effet d'un champ électromagnétique exciteur E_ω à la fréquence ω et d'un champ électrique statique E_0 permettant de briser la centrosymétrie du milieu. La polarisation obtenue à la fréquence 2ω $P_{EFISHG}(2\omega)$ en EFISHG est exprimée en équation (2.1).

$$P_{EFISHG}(2\omega) = \epsilon_0 \Gamma_L (E_\omega)^2 E_0 \quad (2.1)$$

Le terme Γ_L de l'équation (2.1) regroupe des termes non-linéaires d'ordre 2 et d'ordre 3.

$$\Gamma_L = N f^0 (f^\omega) f^{2\omega} \left(\gamma(2\omega; \omega, \omega, 0) + \frac{\mu_0 \beta(2\omega; \omega, \omega)}{5kT} \right) \quad (2.2)$$

avec N , le nombre de molécules par unité de volume, le terme $f^0 (f^\omega) f^{2\omega}$ qui traduit l'existence éventuelle d'exaltation de champ électromagnétique (voir chapitre 3), $\gamma(2\omega; \omega, \omega, 0)$ un terme non-linéaire d'ordre 3 et $\beta(2\omega; \omega, \omega)$ un terme non-linéaire

d'ordre 2. Ces deux derniers termes seront explicités dans la suite du chapitre. Des études antérieures ont montré que le terme d'ordre 3 est négligeable devant celui d'ordre 2 [2]. Dans la suite du manuscrit, on s'intéressera d'ailleurs exclusivement aux termes d'ordre 2.

Dans le cas où le champ électrique statique est localisé, la source SHG le sera aussi. Un moyen de parvenir à localiser le champ électrostatique est d'utiliser une jonction STM. Dans ce cas, le champ est localisé sous une pointe (voir figure 2.1).

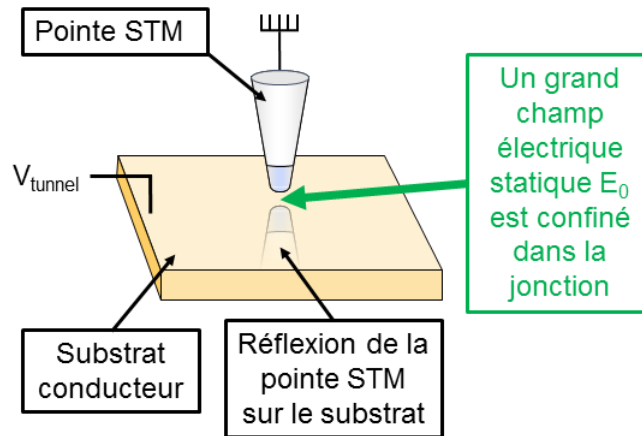


FIGURE 2.1: Localisation d'un champ électrique statique au moyen d'une jonction STM. Le champ électrique statique s'établit entre le substrat conducteur (soumis à une tension V_{tunnel}) et une pointe métallique (à la masse).

2.1.2 Optimisation du signal SHG, choix de la molécule

En *Nano-EFISHG*, l'idée est de tirer parti du caractère non-linéaire de molécules organiques qui serviraient de nanosources de lumière.

Signal SHG d'une molécule unique

Le cas de la molécule unique est considéré car la sonde active à une molécule unique est la source de lumière idéale en terme de localisation.

En envoyant un rayonnement à la fréquence ω sur cette molécule, un rayonnement à la fréquence à 2ω est (entre autre) obtenu (figure 2.2).

Le moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}$ est développé en une somme de termes harmoniques :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_{1\omega} + \vec{\mu}_{2\omega} + \vec{\mu}_{3\omega} + \dots \quad (2.3)$$

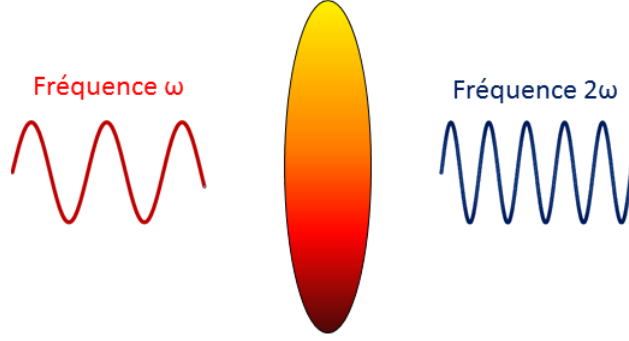


FIGURE 2.2: Doublement de fréquence par une molécule (symbolisée par l'ellipse colorée).

Dans l'équation (2.3), chaque terme $\vec{\mu}_{n\omega}$ correspond au moment dipolaire d'ordre n . Chaque terme, hormis le terme d'ordre 0 aussi appelé moment dipolaire permanent, est lié à des puissances successives du champ électromagnétique exciteur à ω (seul le terme du deuxième ordre nous intéressera pour la SHG) :

- pour l'ordre 1, $\vec{\mu}_{1\omega} = \alpha \vec{E}_\omega$,
- pour l'ordre 2, $\vec{\mu}_{2\omega} = \beta \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega$,
- pour l'ordre 3, $\vec{\mu}_{3\omega} = \gamma \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega$,
- ainsi de suite pour les termes suivants.

où α , β et γ représentent respectivement la polarisabilité d'ordre 1, la polarisabilité d'ordre 2 (ou hyperpolarisabilité) et la polarisabilité d'ordre 3. Ces grandeurs correspondent à des tenseurs de rang $(n + 1)$, n désignant l'ordre du moment dipolaire considéré. Le signal de SHG de la molécule varie quadratiquement avec le champ électrique du laser (voir le terme en $\mu_{2\omega}$ de l'équation (2.3)) et est caractérisé par β , l'hyperpolarisabilité de la molécule. Toutefois, le signal émis par une molécule est trop faible pour être détecté.

Signal SHG d'un ensemble de molécules

Si on considère cette fois un ensemble de molécules, le champ électrique du laser génère une polarisation au sein des molécules du milieu. Ce n'est plus le moment dipolaire d'une molécule unique mais la polarisation \vec{P} du milieu qui est développée en une somme de termes harmoniques [64] :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_{1\omega} + \vec{P}_{2\omega} + \vec{P}_{3\omega} + \dots \quad (2.4)$$

Dans l'équation (2.4), chaque terme $\vec{P}_{n\omega}$ correspond à la polarisabilité électrique d'ordre n . Chaque terme, hormis le terme d'ordre 0 aussi appelé polarisation électrique permanente, est lié à des puissances successives du champ électrique exciteur :

- pour l'ordre 1, $\vec{P}_{1\omega} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}_\omega$,
- pour l'ordre 2, $\vec{P}_{2\omega} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega$,
- pour l'ordre 3, $\vec{P}_{3\omega} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega$,
- ainsi de suite pour les termes suivants

où ϵ_0 est la permittivité du vide et où $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ représentent respectivement la susceptibilité électrique d'ordre 1, la susceptibilité électrique d'ordre 2 et la susceptibilité électrique d'ordre 3. Ces grandeurs correspondent à des tenseurs de rang $(n + 1)$, n désignant l'ordre considéré.

Le terme en $P_{2\omega}$ de l'équation représente le phénomène de SHG d'un ensemble de molécules. Il est caractérisé par $\chi^{(2)}$. Dans un système centrosymétrique, les termes du type $\chi^{(2n)}$ sont nécessairement nuls dans l'approximation dipolaire (pour un système centrosymétrique, on a $P(r) = -P(-r)$). Or les termes ayant une dépendance en E^{2n} restent inchangés : dans le cas des termes d'ordre 2, on a $\epsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2 = -\epsilon_0 \chi^{(2)} (-E_\omega)^2$, ce qui entraîne $\chi^{(2)} = 0$.

Choix des molécules : dérivé azobenzène

Les molécules utilisées sont de type azobenzène " push-pull ", c'est-à-dire qu'elles possèdent à la fois un groupement donneur d'électrons et un groupement accepteur d'électrons séparés par une structure conjuguée permettant le transport des charges (notée π sur la figure 2.3), ce qui leur confère des propriétés non-linéaires ($\chi^{(2)}$ ou encore β) importantes [65] [66].

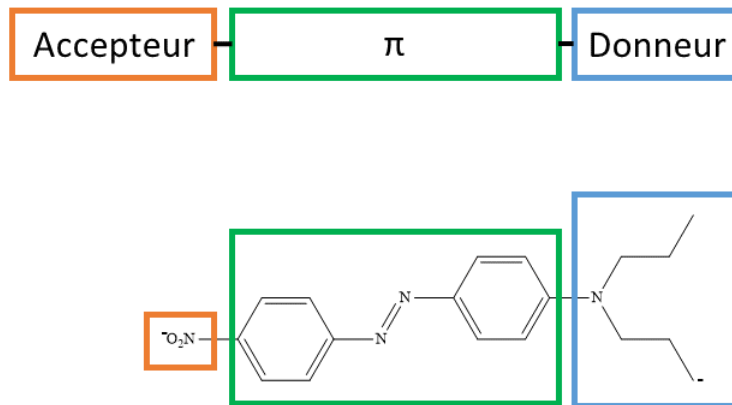


FIGURE 2.3: Molécule push-pull utilisée : le DBANA

Le DBANA (ou (4-(Di-Butyl-Amino-4'-Nitro Azobenzene))) est un dérivé d'une molécule commerciale appelée *Disperse Red 1* (abrégée *DR1*). La différence entre le DBANA et le DR1 réside dans leur groupement donneur d'électrons (voir figure 2.4). Le pouvoir donneur du groupement donneur de la molécule de DR1 et celui du DBANA

sont équivalents. Nous utilisons la molécule de DBANA car les chaînes alkyles de son groupement donneur d'électrons permettent une meilleure solubilité dans des solvants de type alcane (ceux-ci sont moins volatils), augmentant ainsi le nombre de molécules N par unité de volume en solution.



FIGURE 2.4: Molécules de DR1 et de DBANA : seul le groupement donneur d'électrons diffère.

2.1.3 Brisure de centrosymétrie dans une jonction STM

L'EFISHG localisé permet d'organiser localement les molécules afin de briser la centrosymétrie du milieu et ainsi pouvoir obtenir un signal SHG. Cette brisure de symétrie s'obtient en orientant les molécules dipolaires en solution par le biais d'un champ électrique statique continu E_0 présent au niveau d'une jonction STM. Cette jonction est constituée d'un substrat conducteur et d'une pointe métallique de très petit rayon de courbure qui confine le champ électrique statique dans la jonction.

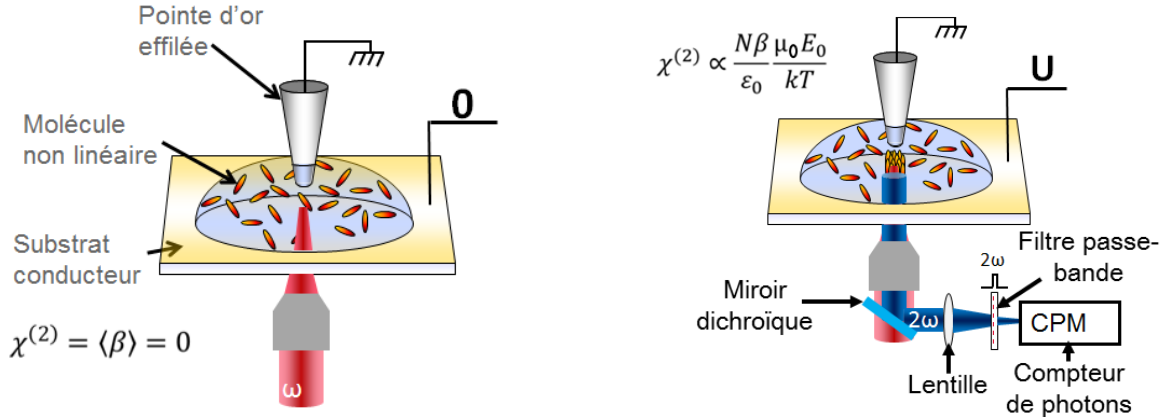
Les molécules immédiatement sous la pointe subissent un couple électrique $\Gamma = \mu_0 \wedge E_0$ qui les oriente partiellement dans l'axe du champ électrique. Lorsqu'un faisceau laser de fréquence ω de forte puissance est focalisé sur des molécules dont l'organisation locale a été modifiée, une polarisation non-linéaire à 2ω provient des molécules (voir figure 2.5). Il est intéressant de noter qu'aucun accrochage n'est nécessaire.

Pour les milieux moléculaires, la susceptibilité électrique d'ordre 2 peut être assimilée à la somme du moment dipolaire de chaque molécule en solution, rapporté sur le volume sondé. Soit, pour N molécules et un volume sondé $V_{sondé}$, on peut écrire [67] :

$$P_{2\omega} = \frac{1}{V_{sondé}} \sum_i^N \mu_{i,2\omega} \quad (2.5)$$

que l'on peut réécrire comme :

$$\epsilon_0 \chi^{(2)} = N \langle \beta \rangle_{V_{sondé}} \quad (2.6)$$



(a) Pas d'application de tension : milieu centrosymétrique, pas de SHG

(b) Application d'une tension : brisure locale de centrosymétrie, SHG localisée

FIGURE 2.5: Principe de l'EFISHG localisé : la pointe et le laser doivent être alignés pour exciter optiquement les molécules orientées.

Le terme $\langle \beta \rangle_{V_{sond\acute{e}}}$ prend en compte la dépendance tensorielle du signal de SHG, en moyennant la contribution de toutes les molécules selon leur orientation. L'orientation des molécules est donc un paramètre clef à contrôler.

Le repère considéré pour les calculs qui suivent est présenté sur la figure 2.6.

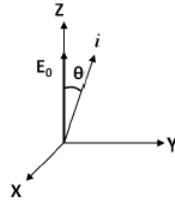


FIGURE 2.6: Axe d'une molécule uniaxiale dans un repère $(O, \vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$. La molécule de DBANA peut être assimilée à une molécule uniaxiale (généralisable à la majorité des systèmes push-pull). La molécule a une orientation quelconque selon l'axe i et le champ E_0 est appliqué selon l'axe Z.

Nous posons l'hypothèse que les molécules n'interagissent pas entre elles. L'aspect statistique de l'orientation des molécules est donné par la distribution normalisée de Gibbs [67] et l'équation (2.6) peut s'écrire :

$$\chi_{XYZ}^{(2)} \propto N\beta_{iii} \frac{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \cdot E_0 \cos \theta}{kT}\right) (X \cdot i)(Y \cdot i)(Z \cdot i) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \cdot E_0 \cos \theta}{kT}\right) d\Omega} \quad (2.7)$$

avec $d\Omega$ l'élément d'angle solide tel que $d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 (d \cos \theta)$ et avec μ_0 qui désigne toujours le moment dipolaire permanent de la molécule (et non pas la perméabilité magnétique).

La distribution normalisée de Gibbs s'appuie sur la compétition entre deux phénomènes (voir (2.7)) :

- l'orientation des molécules au travers du terme $\mu_0 \cdot E_0$
- le mouvement brownien des molécules en solution au travers du terme kT

Ainsi, le rapport $\frac{\mu_0 \cdot E_0}{kT}$ est considéré comme étant le taux d'orientation des molécules. Pour des champs électriques faibles (tels que $\frac{\mu_0 \cdot E_0}{kT} \ll 1$), les termes exponentiels peuvent être approximés par un développement limité d'ordre 1. En reprenant l'équation (2.7) dans l'axe Z :

$$\chi_{ZZZ}^{(2)} \propto N\beta_{iii} \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\mu_0 \cdot E_0}{kT} \right) - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu_0 \cdot E_0}{kT} \right)^3 + \dots \right] \approx \frac{N\beta_{iii} \mu_0 \cdot E_0}{5 kT} \quad (2.8)$$

Nous avons maintenant une expression du $\chi^{(2)}$ dans une direction particulière. La polarisabilité électrique d'ordre 2 s'écrit :

$$P_{2\omega} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_\omega \otimes \vec{E}_\omega \quad (2.9)$$

On peut développer l'expression du tenseur $\chi^{(2)}$:

$$P_{2\omega} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{XXX}^{(2)} & \chi_{XYY}^{(2)} & \chi_{XZZ}^{(2)} & \chi_{XYZ}^{(2)} & \chi_{XXZ}^{(2)} & \chi_{XXY}^{(2)} \\ \chi_{YXX}^{(2)} & \chi_{YYY}^{(2)} & \chi_{YZZ}^{(2)} & \chi_{YYZ}^{(2)} & \chi_{YXZ}^{(2)} & \chi_{YXY}^{(2)} \\ \chi_{ZXX}^{(2)} & \chi_{ZYY}^{(2)} & \chi_{ZZZ}^{(2)} & \chi_{ZYZ}^{(2)} & \chi_{ZXZ}^{(2)} & \chi_{ZXY}^{(2)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X E_X \\ E_Y E_Y \\ E_Z E_Z \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

On peut combiner les équations (2.8) et (2.10). En remplaçant par les valeurs, on a :

$$P_{2\omega} \approx \frac{N\beta_{iii} \mu_0 \cdot E_0}{5 kT} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/3 & 0 & 0 \\ 1/3 & 1/3 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X E_X \\ E_Y E_Y \\ E_Z E_Z \\ 2E_Y E_Z \\ 2E_X E_Z \\ 2E_X E_Y \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

L'équation (2.11) permet de comprendre que l'effet de l'orientation des molécules sera optimal si la polarisation du champ électromagnétique \vec{E}_ω est parallèle à la direction du champ électrique statique \vec{E}_0 , c'est-à-dire à l'axe des molécules après orientation.

De l'équation (2.11), il est aussi possible de déterminer l'intensité lumineuse de seconde harmonique ainsi obtenue.

$$I_{2\omega} \propto \int_{V_{sondé}} \|\chi^{(2)}\|^2 I_{\omega}^2 dV \propto N^2 \beta^2 \left(\frac{\mu_0 \cdot E_0}{kT} \right)^2 I_{\omega}^2 V_{sondé}^2 \quad (2.12)$$

L'équation (2.12) indique que l'intensité du signal SHG des molécules varie :

- quadratiquement avec l'intensité du champ électromagnétique I_{ω} incident,
- quadratiquement avec le nombre de molécules par unité de volume N , l'EFISHG localisé est donc un phénomène cohérent. Un nombre réduit de molécules permet quand même d'obtenir un signal de SHG fort,
- quadratiquement avec la valeur du champ électrique statique E_0 , donc quadratiquement avec la tension appliquée à l'échantillon,
- quadratiquement avec les propriétés non-linéaires de la molécule choisie, d'où le choix du DBANA.

Dans le cas du DBANA, l'hyperpolarisabilité β vaut $0,43 \cdot 10^{-48} \text{Cm}^3 \text{V}^{-2}$ et le moment dipolaire permanent μ_0 est de $8D$ ($1D = 3,34 \cdot 10^{30} \text{Cm}$). Ces valeurs sont assez élevées et sont assurées par l'asymétrie de la molécule. Le nombre de molécules est aussi un paramètre important. Le solvant utilisé est le phényloctane, la concentration à saturation $C_{saturation}$ du DBANA dans ce solvant est de $6,00 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ce qui donne environ $4 \cdot 10^{-2} \text{molécules/nm}^3$).

Le tableau 2.1 résume les propriétés de la molécule DBANA.

Nom	β	μ_0	$C_{saturation}$	ϵ	λ_{max}^{abs}
DBANA	$0,43 \cdot 10^{-48} \text{Cm}^3 \text{V}^{-2}$	$8 D$	$6 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$51092 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	474nm

TABLE 2.1: Propriétés de la molécule de DBANA

Le nombre de molécules permet d'estimer le signal de SHG obtenu. Un autre paramètre est à prendre en compte : le volume de molécules orientées. Dans l'équation (2.12), on voit que le signal de SHG des molécules évolue quadratiquement avec le volume de molécules orientées. En première approximation, on peut considérer que ce volume est décrit par un cylindre dont la surface de la base correspond à πR_c^2 (avec R_c , le rayon de courbure de la pointe) et dont la hauteur correspond à la distance pointe-échantillon (voir figure 2.7).

De prime abord, il est logique de penser qu'un grand volume apporterait un grand signal. Une façon possible pour agrandir le volume de molécules orientées est d'utiliser une pointe avec un plus grand rayon de courbure. Ou bien, il est possible de travailler à une distance pointe-échantillon plus grande. Dans les deux cas, la façon d'opérer est discutable :

- travailler avec une pointe fine permet de localiser la source de lumière. Toutefois, le signal d'une molécule unique n'est pas détectable sans accumuler le signal

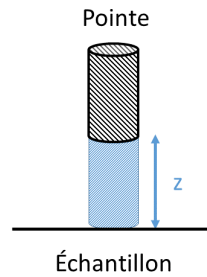


FIGURE 2.7: Volume (zone hachurée en bleu) de molécules orientées sous pointe approximée ici par un cylindre (zone hachurée en noir)

SHG sur des durées très longues. Il est alors toujours possible de profiter d'effets d'exaltation potentiels en bout de pointe (comme le montre la dernière figure du chapitre 1),

- augmenter la distance entre la pointe et l'échantillon revient certes à augmenter le volume de molécules orientées, mais aussi à diminuer l'intensité du champ électrostatique \vec{E}_0 s'appliquant au cœur de la jonction. Il y a donc un compromis à trouver entre ces deux paramètres.

Le calcul d'intensité SHG de l'équation (2.12) correspond au signal total émis par les molécules orientées, sans tenir compte de leur diagramme d'émission. On peut plus particulièrement distinguer deux cas " extrêmes " d'émission selon si la dimension du volume de molécules orientées est inférieure ou non à la longueur d'onde λ :

- Si le volume de molécules orientées est inférieur à λ^3 , les molécules peuvent être assimilées à un dipôle dont le diagramme d'émission est présenté en figure 2.8a,
- Si le volume de molécules orientées excède λ^3 , l'émission se fait selon la direction de l'accord de phase $\vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_\omega = 0$ (cas de la figure 2.8b).



(a) Volume réduit de molécules : émission dipolaire

(b) Volume étendu de molécules : émission selon la direction de l'accord de phase

FIGURE 2.8: Deux modes d'émission selon le volume de molécules. Extrait de la thèse d'Ivan Berline [1].

2.2 Microscopie SHG sous pointe métallique

Couplée avec un microscope inversé, la technique de *Nano-EFISHG* peut constituer une sonde active : le microscope apporte les outils nécessaires afin d'acheminer, de focaliser l'excitation optique issue du laser et afin d'effectuer les déplacements nanométriques de la pointe (comme toute microscopie à sonde locale). Ainsi, un balayage fin de la pointe au-dessus de l'échantillon permettra d'aligner la pointe avec le laser. Quant à l'échantillon, il pourra lui aussi être translaté finement grâce à une platine porte-échantillon appropriée. La microscopie permet aussi de répondre à toutes les problématiques posées à la fin de la partie précédente (application d'un champ électrostatique, distance pointe échantillon, collection du signal).

2.2.1 Mise en œuvre de la technique de *Nano-EFISHG*

Les différents éléments permettant la mise en œuvre expérimentale de la technique de Nano-EFISHG sont présentés dans cette partie.

La pointe métallique et son porte-pointe

La pointe constitue l'élément central de la technique : en effet, la taille du nanovolume de molécules orientées dépend de la finesse de l'apex de la pointe. Une attention toute particulière devra être portée à la fabrication de celle-ci. L'annexe A.1 explique en détail les étapes de fabrication d'une pointe d'or (matériau métallique choisi) par attaque électrochimique. Bien que l'or soit fragile mécaniquement, il offre des propriétés optiques intéressantes d'un point de vue exaltation de champ électromagnétique (voir chapitre 3).

On peut dire que la pointe a un double rôle. En effet, elle permet une double localisation :

- celle du champ électrique statique \vec{E}_0 appliqué pour orienter les molécules. La pointe joue ici le rôle d'électrode puisque celle-ci est connectée à la masse,
- celle du champ électromagnétique incident \vec{E}_ω . Si la pointe est suffisamment effilée, une exaltation de champ électromagnétique peut se produire localement en bout de pointe.

La pointe est insérée dans un porte-pointe dont la géométrie a été définie lors de la thèse d'Ivan Berline [1]. Ce porte-pointe porte non seulement la pointe mais est équipé d'un tube métallique permettant l'insertion d'un capillaire pour déposer une goutte de molécules (voir figure 2.9). Lorsque la pointe est proche d'un échantillon, il est possible de déposer une goutte avec le capillaire sans heurter la pointe.

Ajustement de la position de la pointe

La pointe doit pouvoir être déplacée dans les trois directions de l'espace : en hauteur (direction qui sera qualifiée par la suite d'axe Z) mais aussi dans un plan à hauteur

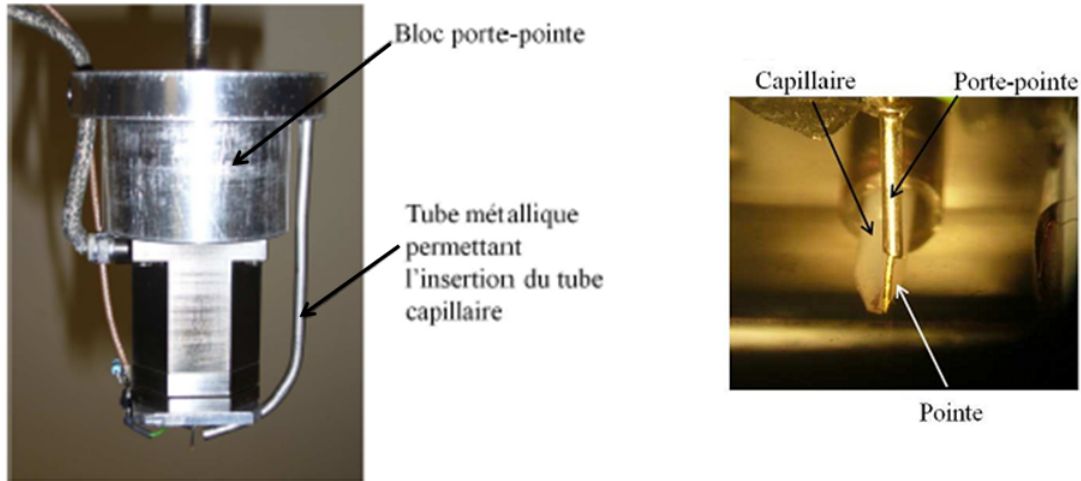


FIGURE 2.9: Photographies du porte échantillon et du bout du porte-pointe où la pointe est insérée dans une tige métallique creuse (aiguille limée). Tirées de la thèse d'Ivan Berlin [1].

constante (directions selon les axes X et Y). Ce réglage est réalisé en deux temps. Des vis micrométriques en X et Y permettent un déplacement grossier de la pointe (platine M-406 Newport), ce déplacement grossier est complété par un déplacement précis d'un cube piézoélectrique qui a une extension maximale de $5 \mu\text{m}$ en X et en Y (PicoCubeTM, PI). Le mouvement de la pointe dans l'axe perpendiculaire à l'échantillon permet de régler la distance pointe-échantillon. L'approche se fait elle aussi par un réglage grossier via un moteur pas à pas et est complétée par le même cube piézoélectrique qui s'étend et qui se rétracte de $5 \mu\text{m}$ (PicoCubeTM, PI). L'approche verticale est visualisée en incidence rasante par une binoculaire ayant un grossissement $\times 20$, permettant d'approcher une pointe, le plus proche possible du substrat. La figure 2.10 montre un exemple d'image qu'on peut visualiser avec cette binoculaire.

Caractéristiques de l'échantillon

L'échantillon à imager est placé au niveau du plan focal de l'objectif d'un microscope inversé. La platine du microscope est une platine de translation (vis micrométriques selon X et Y) à laquelle des cales piézoélectriques ont été associées pour des déplacements nanométriques de l'échantillon. L'échantillon doit répondre à certains critères, il doit être conducteur (pour la détection d'un courant STM lors de l'approche STM qui sera expliquée durant la description du protocole expérimental) et il doit être transparent dans la gamme des longueurs d'onde de travail c'est-à-dire le domaine du visible et du proche infrarouge. C'est pourquoi le choix du matériau s'est porté sur l'ITO (Indium Tin Oxide) déposé sur un substrat de verre. L'ITO est un oxyde conducteur qui possède les propriétés optiques souhaitées aux longueurs d'onde de travail : sa densité optique

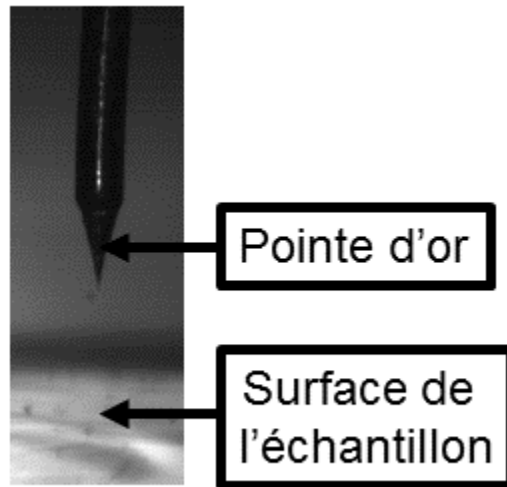


FIGURE 2.10: Appréciation de la distance pointe-échantillon via la binoculaire

(DO) est faible ($DO < 0,1$) comme montré sur la figure 2.11.

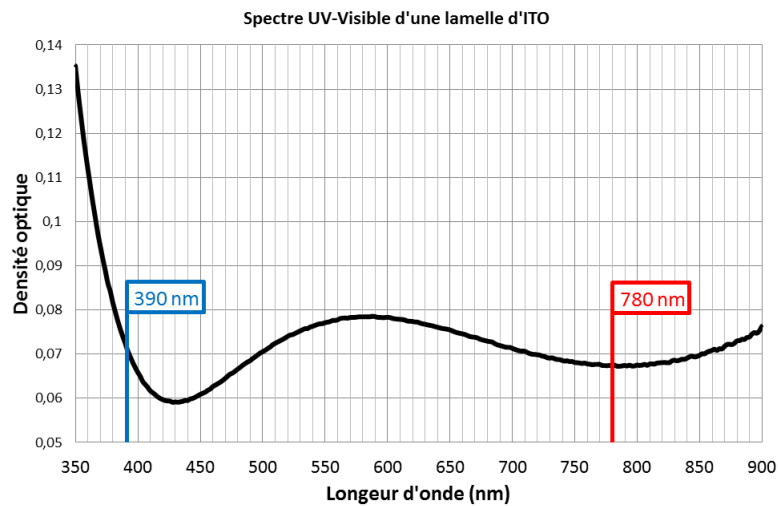


FIGURE 2.11: Spectre UV-Visible d'une lamelle d'ITO. Les longueurs d'onde d'intérêt sont à 780 nm (excitation à ω) et 390 nm (SHG à 2ω).

Ajustement de la position de l'échantillon

L'échantillon est porté par une platine où des vis micrométriques permettent une translation latérale (dans les directions X et Y). Une platine de translation micrométrique est associée à un système de translation piézoélectrique et permet d'effectuer des balayages fins de $10 \times 10 \mu\text{m}$ maximum (NanoBio 100, MadCityLabs).

Excitation des molécules et collection du signal : double rôle de l'objectif de microscope

Le volume de molécules orientées souhaité est donc nanométrique. Une forte focalisation est alors requise, le spot doit être le plus fin possible. L'objectif du microscope permet de focaliser le laser sur l'échantillon et ainsi obtenir une densité de puissance élevée (exprimée en GW.cm^{-2}) pour pouvoir accéder à des effets non-linéaires comme la SHG.

Chaque objectif (référéncés au tableau 2.2) est associé à un grandissement, une ouverture numérique et une distance de travail. Cette distance pouvant être assez réduite, l'épaisseur de l'échantillon doit être prise en compte. Nos échantillons ont l'épaisseur d'une lame de microscope (seul l'objectif x40 ON = 0,6 peut être utilisé) ou d'une lamelle de microscope (avec laquelle tous les objectifs peuvent être utilisés).

Modèle	Grandissement	Ouverture numérique	Distance de travail (mm)
LUCPlan FL N	X 40	0,6	2,7 à 4
UPLanSApo	X 40	0,95	0,18
UPlanFL N	X 100	1,3	0,2

TABLE 2.2: Caractéristiques des objectifs utilisés

Dans la suite de ce manuscrit, les objectifs utilisés seront qualifiés par leur grandissement ainsi que leur ouverture numérique.

Dans tous les cas, la focalisation est un paramètre crucial pour le signal SHG. En considérant le faisceau laser comme gaussien, un défaut de focalisation entraîne une diminution de l'intensité de l'excitation de la " zone utile ", c'est-à-dire la zone immédiatement sous la pointe comme illustré sur la figure 2.12. Le faisceau laser mal focalisé excite donc une zone plus large contenant à la fois des molécules orientées, des molécules non (ou mal) orientées ainsi que des signaux parasites liés à la surface de la pointe et/ou de l'échantillon qui finalement, ajouteront un bruit parasite au signal SHG des molécules.

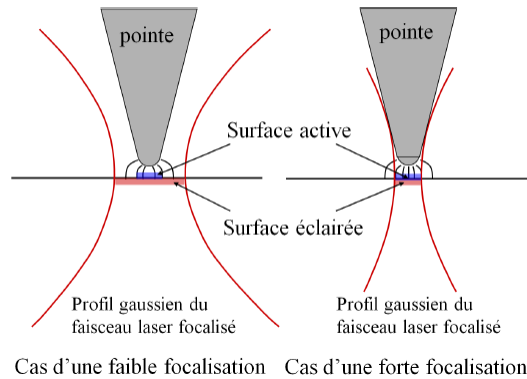
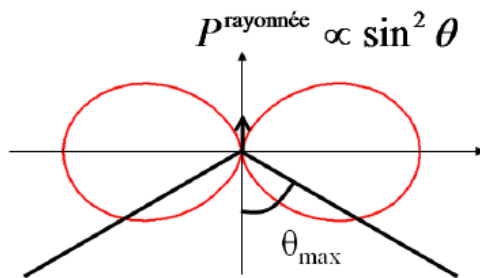


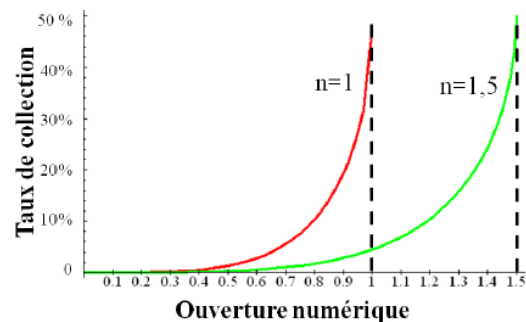
FIGURE 2.12: Influence de la focalisation sur le signal collecté : si la focalisation est faible, des signaux autres que provenant des molécules peuvent être collectés. Schéma issu de la thèse d'Ivan Berline [1].

Une cale piézoélectrique uniaxe fixée au niveau de l'objectif de microscope, permet un contrôle précis de la focalisation en traduisant le support de l'objectif pour se rapprocher ou s'éloigner de l'échantillon (PiFoc[®] Objective Scanner System, PI).

L'ouverture numérique de l'objectif de microscope a aussi un rôle crucial sur la collection du signal SHG comme vu au début de ce chapitre. Le signal est collecté par le même objectif utilisé pour l'excitation. Le taux de collection est fortement dépendant de l'angle de collection de l'objectif (voir figures 2.13).



(a) Superposition du diagramme d'émission des molécules orientées (en rouge) avec le cône de collection d'un objectif de microscope.



(b) Influence sur la collection d'un objectif travaillant dans l'air ($n=1$) ou dans une huile d'immersion ($n=1,5$).

FIGURE 2.13: Influence de l'ouverture numérique sur la collection du signal. Schémas issus de la thèse d'Ivan Berline [1].

Ainsi, une grande partie du signal SHG des molécules n'est pas collectée. Plus l'ou-

verture numérique est grande, plus on collecte de signal. Toutefois, ces objectifs demandent de travailler dans un milieu d'indice plus élevé et avec des échantillons fins (leur distance de travail, comme présenté au tableau 2.2, est plus faible).

Application de la tension

La tension est appliquée à l'échantillon par le biais d'une languette conductrice (en chrysocale, métal ductile) séparée physiquement du bâti (qui est à la masse) par des rondelles en téflon (voir figure 2.14). La gamme de tension accessible varie de 0 à 300 V et la tension est issue d'une source de tension continue (Delta Elektronica E0300 0.1). Cette valeur de tension est à associer à la distance pointe-échantillon considérée pour le calcul du champ électrostatique appliqué.

Couplage de l'excitation laser à travers le microscope inversé

L'expérience de *Nano-EFISHG* utilise un banc de microscope inversé (Olympus IX71) pour pouvoir coupler tous les éléments décrits ci-dessus et ainsi travailler avec une tête STM qui sera disposée au dessus de l'échantillon. Un schéma reprenant les différents éléments décrits jusqu'ici est présenté en figure 2.15.

Le statif de microscope est composé de plusieurs optiques permettant le couplage de l'excitation et de la collection du signal utile provenant des molécules orientées. Le corps du microscope est divisé en " étages ", chacun remplit un rôle précis (voir figure 2.16). L'excitation laser entre dans le statif du microscope à l'étage 0 et est réfléchié par un miroir dichroïque à 45° (BrightLine® Multiphoton Fluorescence Filters FF670-Di01, Semrock) vers les étages supérieurs. Ce miroir dichroïque réfléchit les longueurs d'onde supérieures à 735 nm et laisse passer la lumière visible permettant de visualiser l'échantillon au travers d'une caméra CCD à l'étage -1. Après la réflexion du laser sur le miroir à 45°, le faisceau traverse une autre lame dichroïque à 45° (BrightLine® Multiphoton Fluorescence Filters FF735-SDi01, Semrock) située à l'étage 1. Ce miroir est transparent à la longueur d'onde du laser et le faisceau se propage vers l'étage 2 où l'objectif focalise à incidence normale le laser sur l'échantillon.

Une partie du signal SHG des molécules est collectée par l'objectif et ce rayonnement SHG se réfléchit sur le miroir FF735 et ressort du statif du microscope à l'étage 1 vers une chaîne de détection présentée à la partie suivante qui concerne le banc expérimental.

2.2.2 Banc expérimental

Le schéma du banc expérimental est présenté en figure 2.17.

Cette partie sera dédiée à l'explication du rôle de chaque composant et à son interaction avec le statif de microscope.

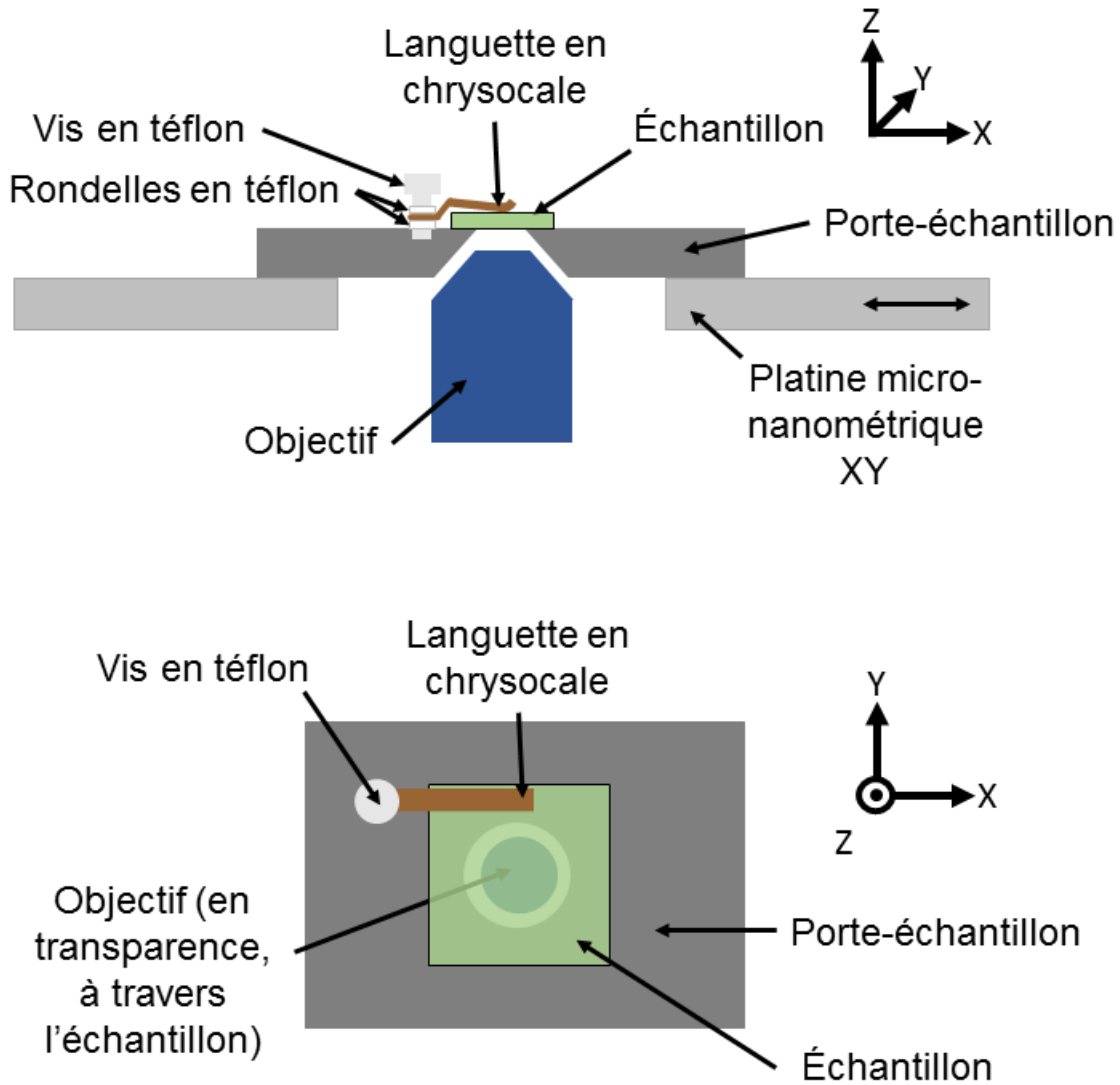


FIGURE 2.14: Schéma de la platine porte-échantillon et de la languette permettant l'application de la tension. La languette porte le potentiel provenant d'une source de tension. Le porte-échantillon étant à la masse, il faut la découpler de la languette avec des rondelles en téflon. Une vue de face et une vue de haut sont proposées.

L'excitation laser

Pour atteindre des puissances surfaciques capables de provoquer des effets non-linéaires tels que la SHG, l'excitation laser est réalisée via un système impulsif. Des impulsions femtosecondes sont délivrées par un laser femtoseconde $Nd : YVO_4$ (impulsions d'environ 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz) (Tsunami Mode-

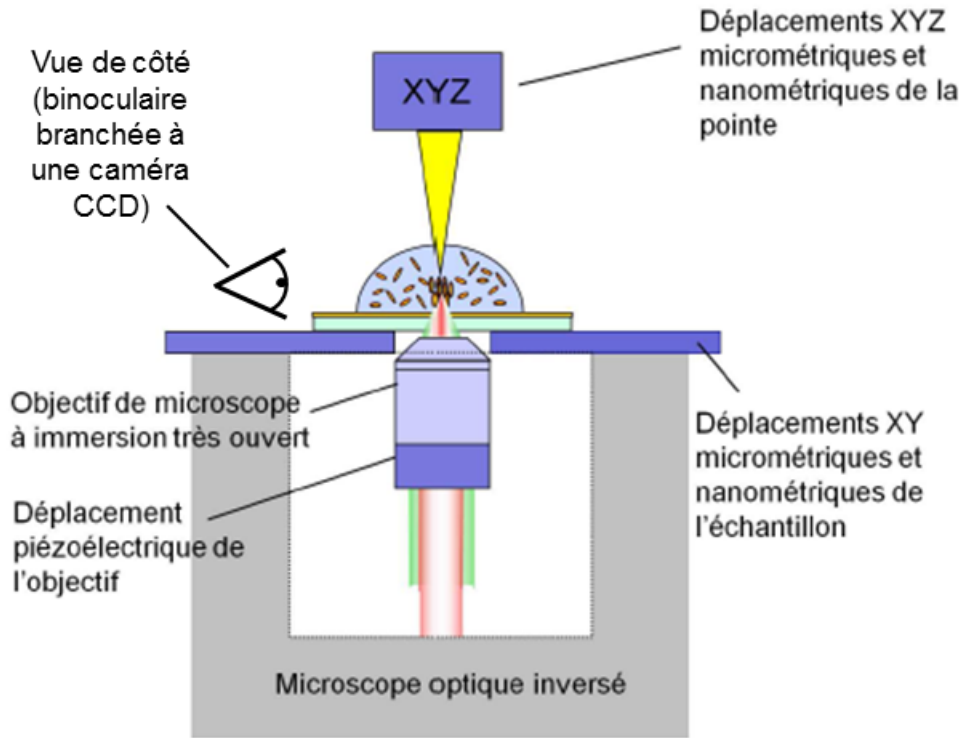


FIGURE 2.15: Présentation d'une coupe du banc de microscope inversé. Schéma tiré de la thèse d'Ivan Berline [1].

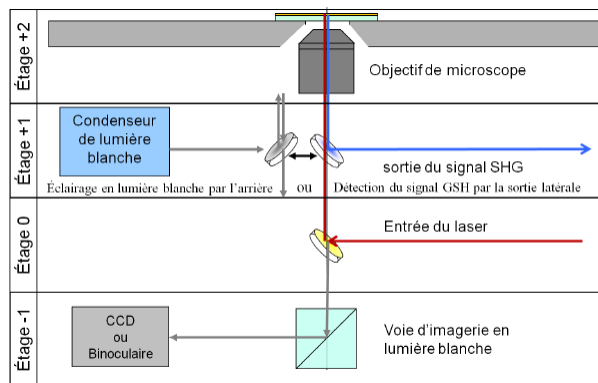
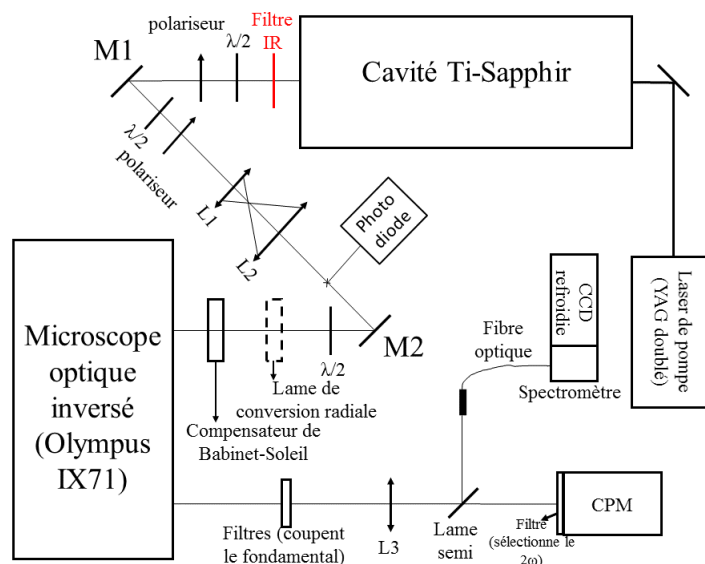


FIGURE 2.16: Intérieur du statif de microscope

Locked Ti-Sapphire laser, Spectra Physics) pompé par un laser Nd :YAG (Millenia Vs, Spectra Physics) doublé par un cristal de KDP. Cette diode délivre une puissance de 5,35 W à 532 nm. Le Tsunami est accordable entre 750 nm et 930 nm. A 780 nm, la longueur d'onde de travail choisie, il délivre en sortie de cavité une puissance de 650

FIGURE 2.17: Schéma de l'expérience de *Nano-EFISHG*

mW. La taille du faisceau en sortie est de 2 mm. Sur le chemin optique, on place une fibre optique menant à un spectromètre pour vérifier la longueur d'onde et la largeur spectrale du rayonnement issues du laser. Après une mise en forme (voir points ci-dessous), le laser est focalisé sur l'échantillon au moyen de l'objectif de microscope. Le faisceau laser a alors un waist de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ et une puissance pouvant atteindre une centaine de GW/cm^2 . Néanmoins, à de fortes puissances laser, les molécules organiques subissent une photodégradation. Par la suite, on limitera la puissance laser à une dizaine de GW/cm^2 . En pratique, la densité de puissance surfacique à laquelle la majorité des expériences sont réalisées est de $1 \text{GW}/\text{cm}^2$.

Contrôle de la puissance

Le faisceau laser traverse un ensemble lame $\lambda/2$ – polariseur afin de pouvoir contrôler la puissance du laser. Un deuxième ensemble lame $\lambda/2$ – polariseur est nécessaire pour diminuer davantage la puissance et faire en sorte de travailler avec une densité de puissance inférieure au seuil de dégradation photochimique des molécules après focalisation du faisceau par l'objectif de microscope, cette deuxième lame $\lambda/2$ est à rotation motorisée. Une photodiode permettant de contrôler la puissance du laser qui arrivera sur l'échantillon est ajoutée au chemin optique.

Dilatation du faisceau laser

Un afocal est utilisé pour avoir un faisceau laser permettant de remplir toute la pupille de l'objectif et obtenir après focalisation un spot laser de taille minimale (limite de diffraction). En utilisant un couple de lentilles convergentes de focale 10 mm et 25

mm, on passe ainsi d'un faisceau de 2 mm à un faisceau de 5 mm comme présenté sur la figure 2.18 ce qui permet de couvrir la pupille des différents objectifs utilisés.

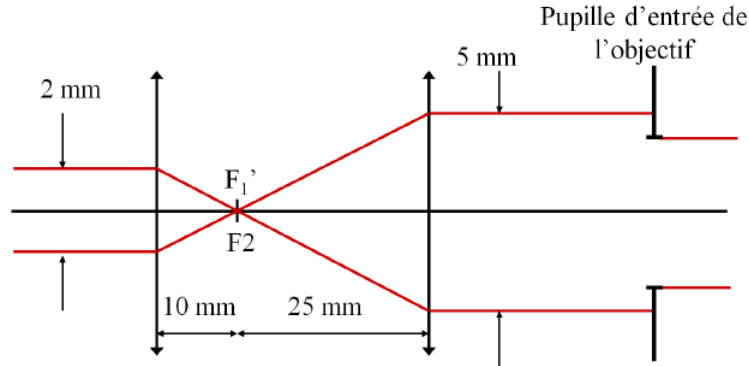


FIGURE 2.18: Elargissement du faisceau ayant pour but le remplissage de la pupille de l'objectif. Schéma issu de la thèse d'Ivan Berline [1].

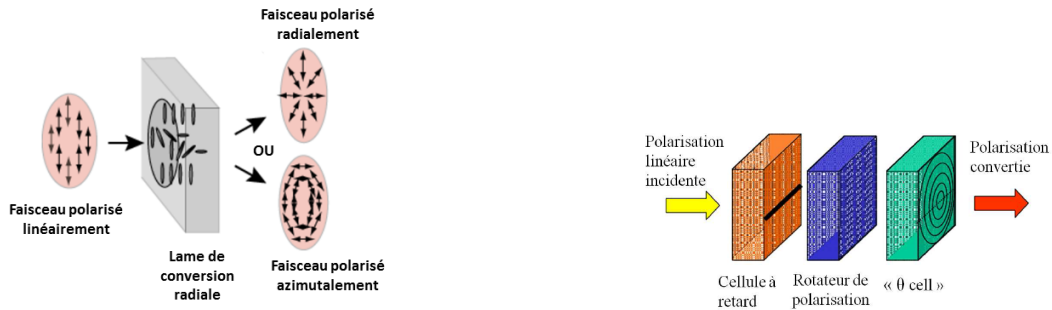
Contrôle de la polarisation du faisceau laser incident

Pour pouvoir varier la polarisation du laser, une autre lame $\lambda/2$ est utilisée.

On ajoute aussi un compensateur de Babinet-Soleil qui permet de corriger les dépolarisations se produisant au niveau des différents miroirs dichroïques du statif du microscope¹. Ainsi, dans l'approximation paraxiale, la polarisation du faisceau après passage dans l'objectif est linéaire dans le plan de l'échantillon.

La polarisation dans le plan de l'échantillon ne permet pas de profiter de la direction optimale du champ \vec{E}_ω compte tenu de la direction du champ électrostatique \vec{E}_0 (qui est dans l'axe de la pointe, donc perpendiculaire au plan de l'échantillon). Afin de pouvoir bénéficier d'une polarisation du champ perpendiculaire à l'échantillon (donc selon le champ E_0 appliqué), une lame générant une polarisation radiale ou azimutale (Arcoptix, Radial Polarization Converter) à partir d'une polarisation linéaire est placée sur le chemin optique (voir figure 2.19a). Le principe d'une telle lame est présenté dans la référence [68]. Elle se démonte facilement s'il est nécessaire de repasser en polarisation linéaire (support basculable). Cette lame de conversion radiale est constituée de 3 éléments en cascade (figure 2.19b).

1. Après réflexion sur un miroir diélectrique du statif du microscope, la polarisation du faisceau incident passe de linéaire à elliptique. Le compensateur de Babinet-Soleil est constitué de deux prismes biréfringents droits se faisant face et via une vis micrométrique, il est possible de faire coulisser l'un des prismes sur l'autre et de contrôler l'épaisseur de prisme traversé par le faisceau laser. On change ainsi le déphasage entre les composantes de polarisation s et p du faisceau incident. En plaçant un analyseur après ce miroir dichroïque, on s'assure du comportement linéaire de la polarisation dans le plan de l'échantillon en jouant sur le déplacement du prisme.



(a) Principe de la lame de conversion radiale

(b) Composition d'une lame de conversion radiale

FIGURE 2.19: Présentation de la lame de conversion radiale

La conversion de la polarisation est effectuée par une cellule à cristaux liquides nommée " θ - cell". On obtient à la sortie de cette cellule, une polarisation soit radiale, soit azimutale. La sélection entre ces deux types de polarisation se fait au moyen de l'application d'une tension ou non au rotateur de polarisation. La cellule à retard permet de compenser un déphasage de π entre le haut et le bas de la θ - cell. Ce type de lame a été utilisée par Novotny et al. [69] pour générer des faisceaux d'Hermite-Gauss d'ordre élevé ayant une forte composante longitudinale.

A la sortie de la lame de conversion radiale, le faisceau possède une forte composante longitudinale mais une composante linéaire est toujours présente : le taux de conversion de polarisation n'est pas de 100% et dépend de l'ouverture numérique de l'objectif. Plus l'ouverture numérique est grande, plus la conversion est efficace.

Chaîne de détection

A la sortie de l'étage 1 du statif, une série de filtres interférentiels coupe le faisceau laser résiduel utilisé pour l'excitation des molécules. Une lentille focalise le signal vers une lame semi-réfléchissante inclinée à 45° . Le partie du signal traversant la lame est focalisée vers un compteur de photons (CPM pour Channel Plate Multiplier, Perkin Elmer MP-993-CL) associé à un fréquencesmètre (ENERTEC Schlumberger 2617). Le CPM est précédé par un filtre passe-bande centré en 390 nm (Bandpass Interference Filters F10-390.0-4-25.0M, CVI), on est ainsi certain de mesurer uniquement le signal SHG. La partie du signal réfléchi par la lame permet l'analyse spectrale du signal généré via un spectromètre (Andor SR-163i) associé à une caméra CCD refroidie (Andor DU401-BR-DD) afin de vérifier la présence d'une raie correspondant au signal de SHG des molécules.

2.2.3 Alignement pointe laser : protocole expérimental de réglage

Après le couplage du laser à travers le statif de microscope, la suite du réglage consiste à positionner la pointe métallique précisément au niveau du laser. Pour cela, on se sert des systèmes de positionnement présentés dans la partie précédente. En effet, seules les molécules sous la pointe *et* excitées par le laser sont susceptibles de servir de sonde active. Un défaut de réglage peut se révéler fatal : un décalage de 150 nm dans l'alignement peut provoquer une perte de 30% du signal SHG en cas de forte focalisation (dans le cas où le faisceau focalisé à la surface de l'échantillon a un waist de $\omega_0 = 0,5 \mu m$) en considérant un spot gaussien et une pointe fine. Ce réglage a moins d'influence sur un faisceau moins bien focalisé (perte de 8% dans le cas où le faisceau focalisé à la surface de l'échantillon a un waist de $\omega_0 = 1 \mu m$. Dans ce cas, la gaussienne représentant l'intensité laser a une évolution spatiale plus lente.) (voir figure 2.20).

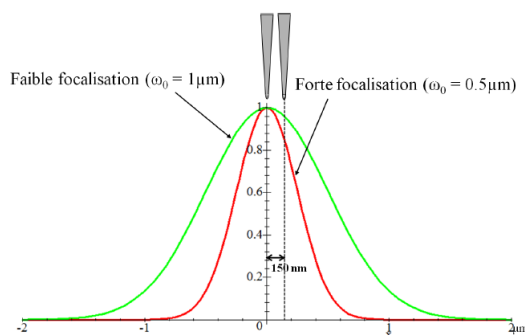


FIGURE 2.20: Effet d'un défaut d'alignement sur le signal SHG en fonction de deux tailles différentes de waist. Représentation graphique issue de la thèse d'Ivan Berline [1].

L'importance de l'alignement demande de définir un protocole expérimental précis pour optimiser au mieux ce réglage. Ce protocole est présenté en détail dans cette partie. Une manière efficace d'y arriver est de détecter par le CPM la SHG des molécules non-linéaires, polarisées par le champ électrique statique appliqué sous la pointe (voir figure 2.21).

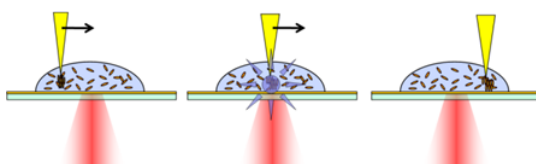


FIGURE 2.21: Importance de l'alignement pointe laser. Le signal SHG ne provient que des molécules orientées sous la pointe et excitées par laser. L'alignement pointe-laser est trouvé en maximisant le signal SHG en balayant la pointe au-dessus du spot laser.

Après avoir fabriqué une pointe et l'avoir mise en place dans son porte-pointe, l'ensemble est placé sur le banc et une image comme celle de la figure 2.10 est obtenue. La difficulté est de placer la pointe droite dans le porte-pointe : l'or utilisé est pur à 99,9999% et est par conséquent très ductile.

Étape " 0 " : Observation à la caméra CCD (vue de dessous) et à la binoculaire (vue de côté) de la diffraction du laser sur la pointe

Cette étape consiste à prépositionner la pointe via les vis micrométriques associées à la tête STM en s'appuyant sur la rétrodiffusion de la lumière par la pointe.

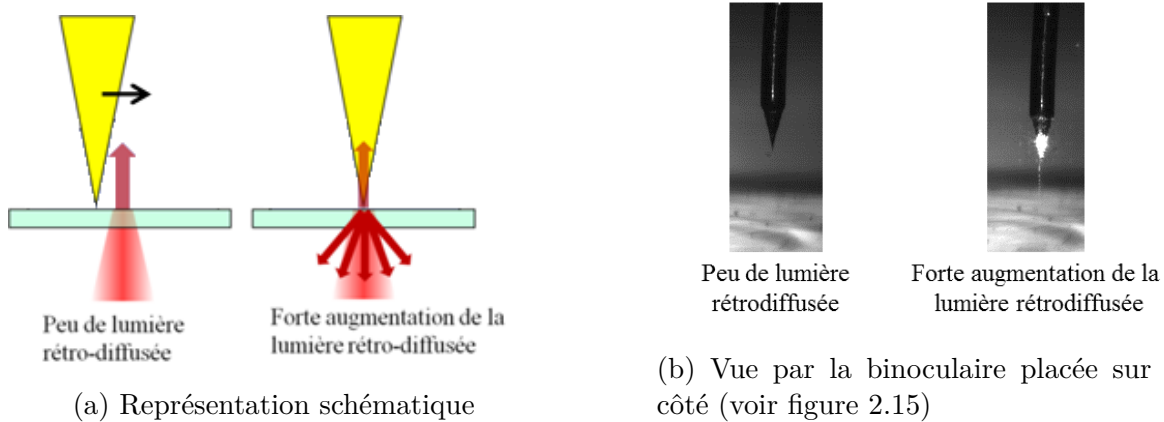


FIGURE 2.22: Retrodiffusion du laser par la pointe

Étape 1 : réglage pointe seule/spot laser

Dans cette étape, on essaye de détecter la luminescence à deux photons voire la SHG de surface de la pointe elle-même. Cependant, ces signaux sont *a priori* faibles. C'est pourquoi, comme il n'y a pas de molécules pour l'instant, on se permet d'augmenter l'intensité du faisceau laser en jouant sur les systèmes lame $\lambda/2$ – polariseur (puissance laser typiquement augmentée d'un facteur 20). La pointe est placée à une grande distance du substrat. La pointe est déplacée latéralement et en focalisant le laser sur l'apex de la pointe, on observe une augmentation considérable du signal " de pointe ". Le balayage de la pointe permet une excursion de $5 \mu m \times 5 \mu m$, ce qui couvre la largeur du faisceau laser focalisé au niveau de l'échantillon (waist de moins d' $1 \mu m$). On s'attend à observer un spot de signal dont la taille est directement liée à la convolution du spot laser par la pointe. Si la pointe est " infiniment " fine, la taille du spot tend vers la taille du spot laser. Les valeurs issues du CPM en fonction de la position sont enregistrées dans un fichier de données .DAT pour chaque pixel. Un programme Matlab permet de traiter les images pour améliorer leur contraste en attribuant un dégradé de couleurs aux valeurs du CPM (figures 2.23a et 2.23b).

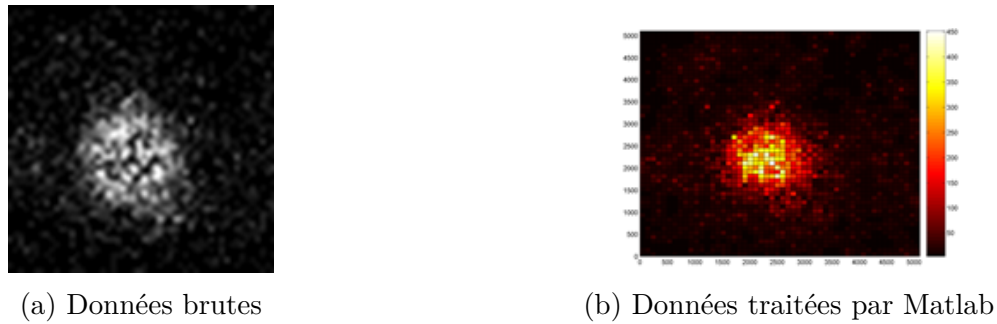


FIGURE 2.23: Signal SHG de pointe ou de rugosité : enregistrement du nombre de photons détectés par seconde. Conditions : Pointe seule, densité de puissance au niveau de l'échantillon $9 \text{ GW}/\text{cm}^2$. La puissance du laser a été augmentée pour pouvoir détecter le signal de surface de la pointe et pour pouvoir diminuer le temps d'acquisition du spectre.

On attribue la position du spot de SHG obtenu au centrage grossier de l'apex de la pointe par rapport au spot laser et on peut acquérir un spectre. On observe 2 pics (figure 2.24) : un pic fin à 390 nm correspondant au pic SHG de la pointe elle-même (SHG de surface) et un pic à plus grande longueur d'onde attribué à des effets de luminescence à 2 photons de l'or. Le pic de luminescence de l'or présente une décroissance forte à partir de 580 nm : celle-ci est liée à la présence d'un filtre BG40 placé devant la fibre optique afin de bloquer le faisceau laser résiduel à fréquence fondamentale qui malgré la présence du filtre, reste encore visible spectralement étant donnée la puissance incidence utilisée.

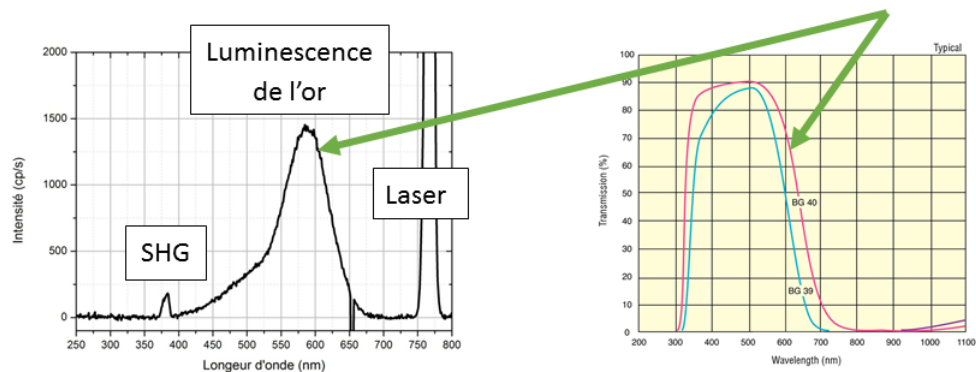
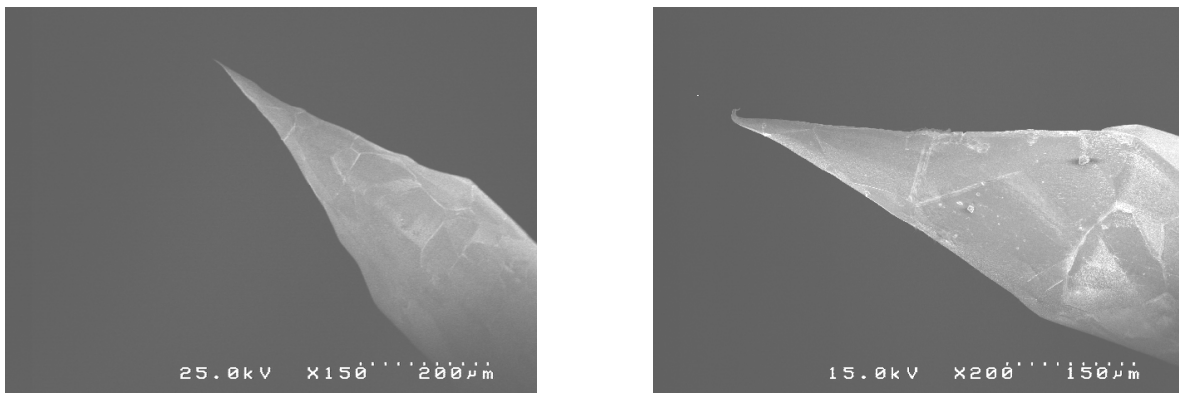


FIGURE 2.24: A gauche : Spectre enregistré lors de l'excitation à forte puissance (à plus de $3 \text{ GW}/\text{cm}^2$) d'une pointe d'or. A droite : caractéristiques de transmission des filtres BG39 et BG40 (tirées du site de Newport). La décroissance du spectre à partir de 580 nm est due à la présence du filtre BG40 (qui présente la même décroissance en transmission aux mêmes longueurs d'onde).

Un spectre similaire a été obtenu par Bouhelier et al. [63].

Étape 2 : Approche de la pointe vers l'échantillon

Une fois le signal de pointe analysé spectralement, la position en X et en Y à laquelle est détectée le maximum de signal doit être préservée. De plus, il est nécessaire de connaître la distance entre la pointe et l'échantillon. Une approche de la pointe est pilotée par un logiciel afin de s'approcher d'une distance connue par pas successifs via un moteur pas à pas associé à une céramique piézoélectrique. Une faible tension est appliquée à l'échantillon. A chaque instant, une mesure du courant entre la pointe et l'échantillon est effectuée via le logiciel mis en place : l'approche s'arrête dès qu'un courant est détecté, celui-ci étant la signature d'un contact avec l'échantillon. Cette position est alors repérée pour servir de référence : la distance pointe-échantillon est alors nulle. Ce principe est dérivé de l'approche des pointes pour les microscopes à effet tunnel. La différence avec notre système est que ce banc utilise des pointes en or, matériau assez ductile quand il est pur et donc facilement déformable. Au fur et à mesure des approches, on constate que la pointe perd la géométrie obtenue après attaque électrochimique et subit une augmentation de son rayon de courbure et/ou se recourbe (voir l'exemple en figure 2.25).



(a) Image MEB d'une pointe avant tests

(b) La même pointe après tests

FIGURE 2.25: Comparaison de la géométrie d'une pointe avant et après plusieurs auto-approches : le bout de pointe est recourbé après les tests.

Étape 3 : Ajout de la solution de molécules non linéaires

La pointe est relevée de quelques pas (correspondant à quelques microns) et une goutte de solution de molécules non-linéaires est déposée sur l'échantillon. Par capillarité, la goutte enveloppe la pointe et une partie du fil d'or qui n'a pas été attaquée, masquant ainsi toute visibilité (voir figure 2.26).

On applique alors une tension de façon à briser la centrosymétrie des molécules (comme expliqué au paragraphe 2.1.3). Théoriquement, le signal de SHG des molécules

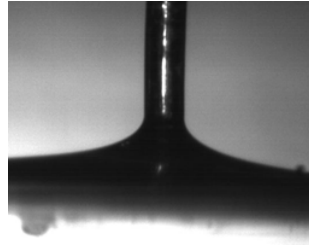
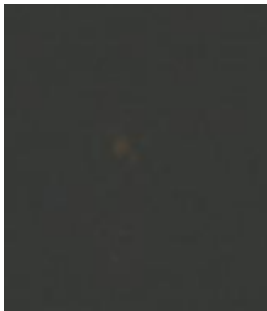


FIGURE 2.26: L'ajout de la solution de molécules masque la visibilité pour apprécier la distance pointe-échantillon.

devrait directement apparaître étant donné les réglages précédents. On constate cependant que c'est rarement le cas. On peut alors émettre plusieurs hypothèses : (1) il n'est pas certain que la translation de la pointe en hauteur soit tout à fait perpendiculaire à la surface de l'échantillon et s'effectue de façon répétable. (2) La pointe s'est déformée durant l'approche. (3) la position précédente (déterminée par le maximum de luminescence de la pointe d'or seule) ne correspond pas forcément à l'apex mais peut provenir de rugosités de surface. Il s'avère alors nécessaire de reprendre légèrement le réglage de la pointe : on déplace la pointe jusqu'à observer la diffraction du faisceau laser par la pointe (figure 2.27) via la vue de dessous donnée par la caméra CCD. Une fois cette position atteinte, on constate l'apparition d'un signal SHG.



(a) Pointe laser non alignée. On distingue à peine le spot correspondant à la focalisation du laser sur le substrat.



(b) Pointe laser alignée. La diffraction du laser par la pointe est superposée avec le spot correspondant à la focalisation du laser sur le substrat.

FIGURE 2.27: Alignement pointe laser jusqu'à l'observation de la diffraction du laser par la pointe qu'on superpose avec le spot laser focalisé sur le substrat.

Afin de s'assurer que le signal SHG mesuré provient bien des molécules orientées, deux types de mesures peuvent être effectuées pour s'assurer que :

- le signal SHG provenant des molécules orientées évolue de manière quadratique avec le champ électrique E_0 appliqué (donc avec la tension appliquée à l'échantillon pour une distance constante) en vertu de l'équation 2.12. Ce résultat sera explicité dans la suite de ce paragraphe,

- ET, une fois le premier point vérifié, que le signal SHG provenant des molécules orientées évolue de manière quadratique avec la puissance d'excitation.

Une fois la SHG des molécules détectée, il est possible de parfaire le réglage en balayant la pointe au-dessus de l'échantillon en X et en Y au moyen de la cale piézoélectrique qui supporte la pointe. On enregistre les valeurs données par le CPM en fonction de la position de la pointe. Ainsi, on peut repérer plus précisément la position pour laquelle le faisceau laser est dans l'axe de la pointe, position qui garantit le maximum de signal de SHG des molécules.

Le tableau 2.3 regroupe plusieurs images où la pointe est balayée au-dessus du laser, toutes acquises avec la même pointe, à la même hauteur pointe-substrat mais avec une tension appliquée à l'échantillon qui a été variée. Ces mesures permettent de s'assurer que le signal de SHG mesuré provient bien des molécules orientées et non de défauts de surface éventuels.

Si on considère les images du tableau 2.3, on voit une dépendance quadratique du signal avec la tension appliquée, en bon accord avec la dépendance attendue car la susceptibilité électrique d'ordre 2 $\chi^{(2)}$ des molécules est proportionnelle au champ E_0 appliqué (cf équation 2.8). On s'intéresse à l'intensité lumineuse, terme en $(\chi^{(2)})^2$ qui varie donc en E_0^2 . La figure 2.28 représente l'évolution du signal des molécules - qui est donné par la différence entre la valeur donnée par le CPM et la valeur donnée par le CPM à tension nulle (correspondant au signal de pointe seule) - en fonction de la tension appliquée.

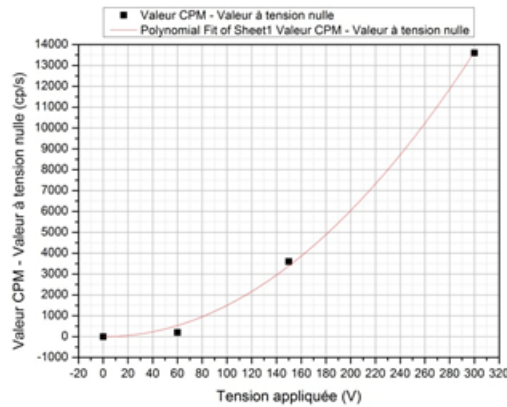


FIGURE 2.28: Évolution quadratique du signal des molécules en fonction de la tension appliquée (valeurs issues des images du tableau 2.3).

La courbe présentée en figure 2.29 correspond à la coupe de signal SHG associée au cas 300 V de la figure 2.3.

D'après la courbe 2.29, la largeur à mi-hauteur du tipscan ($FWHM_T$) a été mesurée à 1150 nm. Si la source était infiniment fine, on aurait trouvé une courbe dont la FWHM correspondrait à celle du spot laser. En utilisant la relation (2.13) et en considérant un

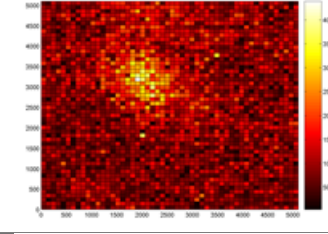
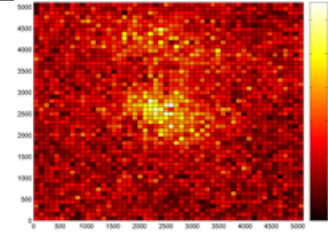
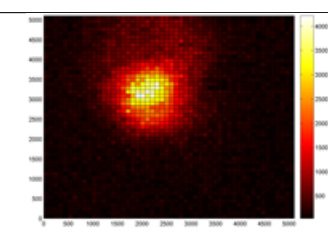
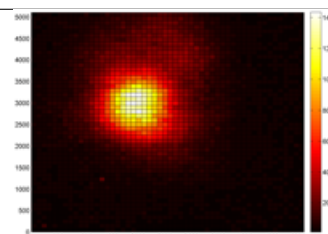
Tension appliquée à l'échantillon	Signal SHG obtenu	Signal maximum obtenu
0 V		Maximum à 400 cp/s
60 V		Maximum à 600 cp/s
150 V		Maximum à 4000 cp/s
300 V		Maximum à 14000 cp/s

TABLE 2.3: Signal SHG des molécules orientées enregistré lors d'un balayage de la pointe. Expériences répétées dans le cas de plusieurs tensions appliquées entre la pointe et le substrat pour une distance fixe. Ce scan de la pointe est fabriqué pixel par pixel (la taille de l'image est de 50 px x 50 px, modifiable) et un temps d'acquisition de 60 ms (modifiable aussi) est utilisé pour enregistrer le signal SHG sur chaque pixel.

waist de faisceau $\omega_L = 400 \mu m$, on trouve $FWHM_L = 666 nm$.

$$FWHM_L = 2\omega_L \sqrt{\ln(2)} \quad (2.13)$$

Or la FWHM mesurée sur le graphique 2.29 est de $FWHM_T = 1150 nm$ (bien supérieure à $FWHM_L = 666 nm$). La courbe 2.29 est le résultat de la convolution du spot laser par la nanosource issue des molécules orientées. En considérant une représentation gaussienne pour cette nanosource de molécules orientées ayant une largeur à mi-hauteur $FWHM_{mol}$, il est possible d'écrire la relation (2.14).

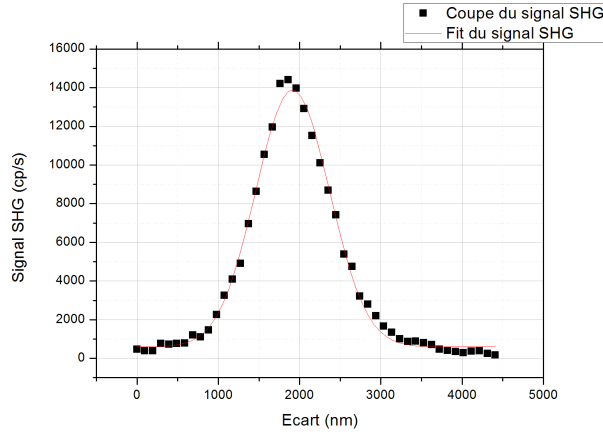


FIGURE 2.29: Coupe horizontale de signal SHG dans le cas de l'image de 300 V de la figure 2.3).

$$FWHM_T^2 = FWHM_L^2 + FWHM_{mol}^2 \quad (2.14)$$

En utilisant les valeurs de $FWHM_T$ et de $FWHM_L$ trouvées ci-dessus, on trouve $FWHM_{mol} = 940 \text{ nm}$. Comparé à la taille du nanovolume orienté considéré à la figure 2.7, cette valeur de waist est très grande. En effet, en première approximation, nous avons supposé que le volume de molécules orientées était donné par un cylindre dont la base est un cercle de rayon égal au rayon de courbure de la pointe. Pour les expériences réalisées au tableau 2.3, la pointe utilisée avait un rayon de 25 nm. La largeur à mi-hauteur associée au volume de molécules orientées aurait donc dû être de l'ordre de 25 nm en première approximation, ce qui est loin d'être le cas. Pour expliquer cet écart, deux hypothèses sont retenues :

- la signal SHG est finalement peu localisé. L'intensité du champ électrique au cœur de la jonction n'est pas homogène. En effet, le champ s'appliquant entre une surface plane (l'échantillon dans notre cas) et la pointe approximée par une sphère donne en fait un gradient de champ qui est plus intense sous la sphère et qui décroît en s'éloignant de la sphère (voir les lignes de champ du champ électrique de la figure 2.30). Cette distribution du champ est finalement très dépendante de la forme de la pointe,
- le waist du spot laser que nous considérons est faux. Cet écart sur l'estimation du waist peut être dû à un défaut de focalisation. En effet, durant le scan de la pointe qui permet de s'aligner, la pointe est volontairement remontée de plus de quelques μm pour éviter de la détériorer avant même d'avoir pu commencer les mesures sur les échantillons. De plus, nous avons constaté des problèmes liés au fonctionnement du cube piézoélectrique qui soutient la pointe. Des mouvements intempestifs en Z se manifestent, ne permettant pas de contrôler précisément la distance pointe-échantillon. La focalisation devient alors pratiquement très difficile à optimiser.

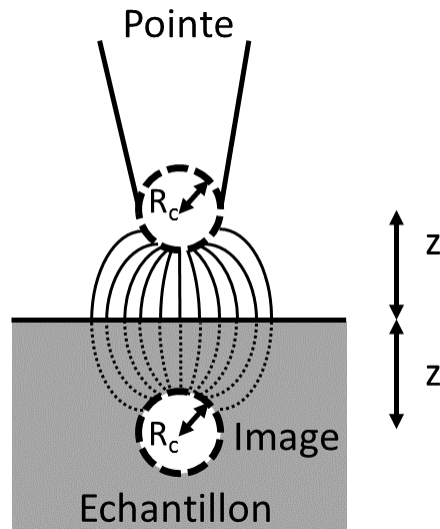


FIGURE 2.30: Représentation des lignes de champ (en traits pleins) entre une sphère et un plan. La méthode des images a été utilisée, un dipôle image fictif est placé symétriquement à la sphère par rapport à l'échantillon. Les lignes de champ convergent vers ce dipôle image, complétant ainsi le trajet des lignes de champ (en pointillés noirs).

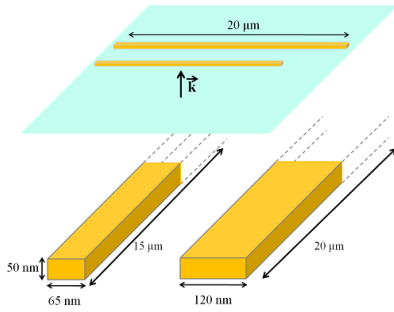
La focalisation n'est peut-être pas optimale, cela agrandirait la taille du spot d'excitation et donc la taille du spot obtenue après le scan de pointe.

Une fois que le réglage pointe-laser est optimisé, la pointe reste fixe et c'est l'échantillon qui est balayé pour obtenir une image. Le cas de la caractérisation par la technique d'*EFISHG localisé* de fils nanométriques est présenté dans la partie suivante.

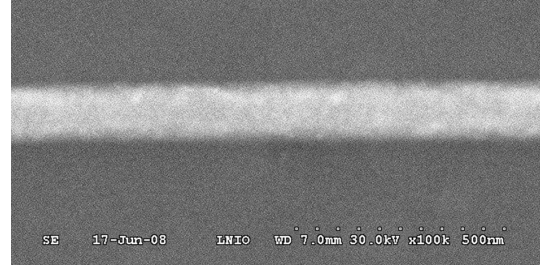
2.2.4 Premiers résultats obtenus

La nanosource de lumière générée dans la partie précédente a été utilisée pour imager des fils d'or fabriqués par lithographie électronique (échantillon fabriqué par S. Kostchev du LNIO de l'UT de Troyes). Ces fils sont déposés sur des substrats sous forme de verre recouvert d'ITO, ce qui impose de travailler avec l'objectif x40 à $ON = 0,6$ (qui a une distance de travail plus grande). L'échantillon comporte 8 séries de fils. Chaque série correspond à une certaine largeur de fil et sur chaque série, des fils de longueur micrométrique variable sont déposés. Nous nous sommes intéressés au cas de fils de 65 nm de large et de 120 nm de large (voir figure 2.31a). Une image MEB d'un fil de 120 nm de même largeur est présentée en figure 2.31b.

En étudiant ces fils par la technique de *Nano-EFISHG*, on remarque une nette augmentation du signal SHG au niveau de l'emplacement d'un nanofil quand la polarisation du faisceau incident est dans l'axe du fil. A l'inverse, un creux de signal est remarquable quand la polarisation est tournée de 90° (donc dans la direction orthogonale au fil). La



(a) Dimensions et représentation schématique de deux nanofils utilisés



(b) Image MEB d'un fil de 120 nm de largeur

FIGURE 2.31: Échantillon utilisé avec la technique de *Nano-EFISHG*

figure 2.32 présente le cas de deux fils de largeur différente : 65 nm et 120 nm. Pour chaque cas, la tension U appliquée à l'échantillon, la distance pointe-échantillon z , la densité surfacique de puissance P_ω utilisées pour l'excitation ainsi que le rayon de courbure de la pointe R_c sont précisés.

Afin de s'assurer que le contraste SHG provient effectivement des molécules orientées et non d'un signal intrinsèque au fil, deux tests successifs avec une tension appliquée et sans tension ont été réalisés (résultats présentés en figure 2.33).

Les images en figure 2.33 prouvent que le contraste SHG provient effectivement des molécules orientées : les propriétés optiques de l'échantillon sont sondées localement avec la nanosource de lumière créée par la méthode de *Nano-EFISHG*. La figure 2.32 montre que la polarisation du faisceau laser incident a aussi une influence : le contraste SHG est obtenu pour une polarisation dans l'axe du fil. Le faisceau laser excite en effet des modes Fabry-Perot du fil (nous y reviendrons au chapitre 3) qui génèrent des exaltations de champ à la surface du fil. Ainsi, avec une polarisation du faisceau laser dans l'axe du fil, le signal de SHG des molécules est amplifié par des exaltations locales de champ présentes à l'extrémité du fil.

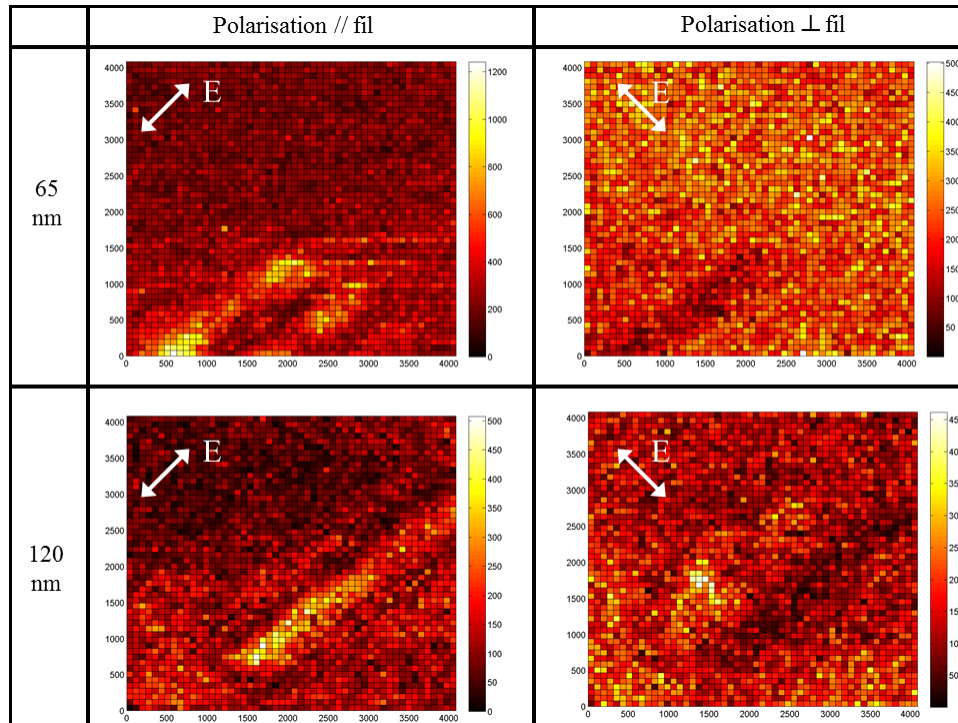


FIGURE 2.32: Images obtenues avec la technique de *Nano-EFISHG* pour deux fils de largeur différente : 65 nm (ligne du haut, conditions expérimentales : $U = 30$ V, $z = 800$ nm, $P_\omega = 1$ GW/cm² et $R_c = 70$ nm) et 120 nm (ligne du bas, conditions expérimentales : $U = 40$ V, $z = 450$ nm, $P_\omega = 1$ GW/cm² et $R_c = 50$ nm) et pour une polarisation du champ dans l'axe du fil (colonne de gauche) et une polarisation dans la direction perpendiculaire au fil (colonne de droite). Images enregistrées durant la thèse d'Ivan Berline [1].

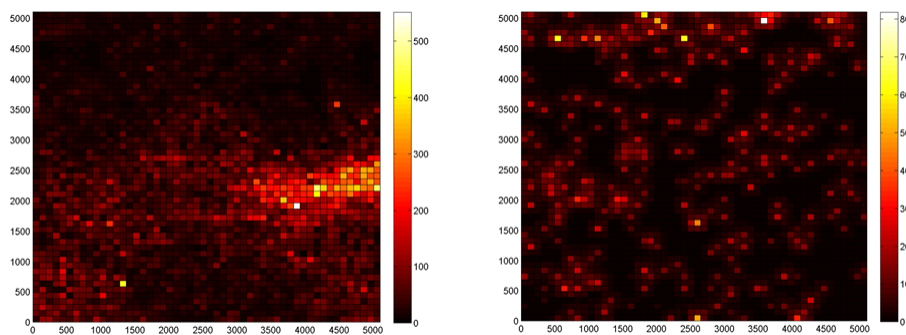


FIGURE 2.33: Images obtenues en appliquant une tension à l'échantillon (gauche) et sans tension appliquée (droite). La même zone est sondée dans les deux cas : le signal SHG provient bien des molécules orientées.

2.3 Discussion sur la résolution obtenue

Les images de la figure 2.32 montrent les résultats obtenus sur un fil de 65 nm de largeur et un autre de 120 nm de largeur. La figure 2.34 reprend l'exemple du fil de 120 nm. Une coupe du signal orthogonale au fil est tracée en bleu (en reprenant les valeurs des pixels une par une), un profil gaussien est obtenu. En jaune, la dimension réelle du nanofil est représentée. Une autre gaussienne (en rouge) montre la taille qu'aurait eue la sonde SHG sans les molécules orientées.

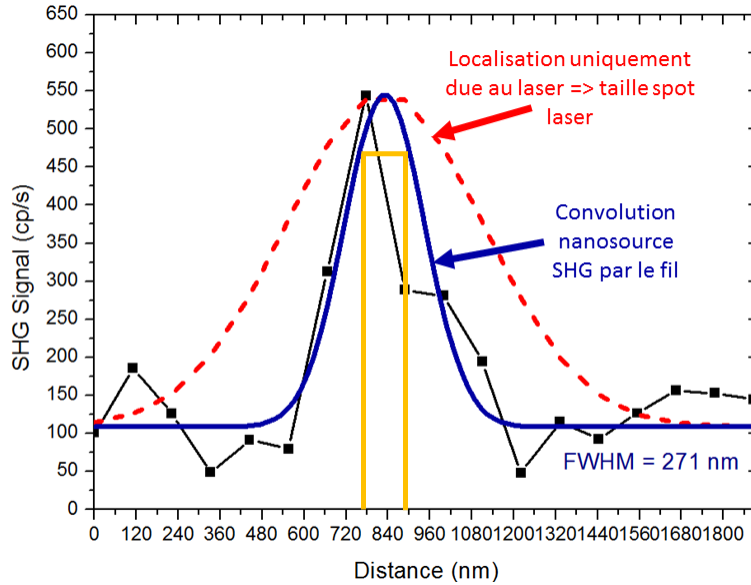


FIGURE 2.34: Coupe de signal sur le scan d'échantillon du fil de 120 nm de large de la figure 2.32 (en noir). Les points expérimentaux peuvent être fittés par une gaussienne (en bleu). Dans le cas d'une excitation SHG sans molécules, on retrouve une gaussienne plus large représentée en rouge.

L'approximation des points expérimentaux de ce scan par une gaussienne donne une largeur à mi-hauteur ($FWHM_{scan}$) de 271 nm. La largeur mesurée du signal SHG dépasse donc la largeur réelle du fil. La gaussienne bleue de la figure 2.34 est en fait le résultat du produit de convolution entre la sonde SHG et le nanofil.

En première approximation, on considère le fil comme une gaussienne de largeur 120 nm ($FWHM_{fil} = 120 \text{ nm}$). Nous pouvons donc écrire l'équation (2.15).

$$FWHM_{scan}^2 = FWHM_{mol}^2 + FWHM_{fil}^2 \quad (2.15)$$

Nous trouvons $FWHM_{mol} = 243 \text{ nm}$. Or dans la partie précédente, nous avons trouvé, suite au tipscan, $FWHM_{mol} = 940 \text{ nm}$ (et si on recalcule $FWHM_L$ avec la valeur de

$FWHM_{mol} = 243 \text{ nm}$ issue de ce scan de l'échantillon, on trouve $FWHM_L = 1124 \text{ nm}$ au lieu de 666 nm calculée en considérant que le waist du spot laser est de $0,4 \mu\text{m}$. Cet écart semble indiquer un défaut de focalisation.

Le fil est désormais considéré comme une fonction porte de largeur 120 nm (modélisation plus proche de la géométrie réelle du fil qu'une simple gaussienne). Numériquement (programme Matlab de convolution/déconvolution), on trouve $FWHM_{mol} = 192 \text{ nm}$ pour retrouver $FWHM_{scan} = 271 \text{ nm}$. Si on calcule $FWHM_L$ avec cette nouvelle valeur de $FWHM_{mol}$, on trouve $FWHM_L = 1134 \text{ nm}$ (toujours très différente de 666 nm trouvée avec le tipscan). Deux remarques peuvent être soulevées au vue de la résolution :

- la résolution obtenue est finalement moins bonne qu'en SNOM (environ 200 nm , taille de la sonde),
- La valeur de $FWHM_{mol}$ diffère selon qu'elle soit calculée suite à un scan de la pointe ou suite à un scan de l'échantillon. Durant le scan de la pointe qui permet de s'aligner, la pointe est volontairement remontée de plus quelques micromètres pour éviter de la détériorer avant même d'avoir pu commencer les mesures sur les échantillons. Focaliser le laser sur les molécules orientées devient alors extrêmement complexe et l'erreur qui peut être commise sur la focalisation se répercute immédiatement sur la taille du spot issue du scan de pointe.

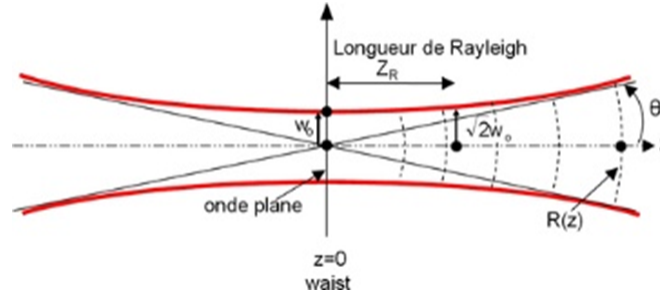


FIGURE 2.35: Modèle du faisceau gaussien. Extrait d'un cours en ligne de S. Forget.

Quant à l'erreur commise sur la focalisation, si on considère un faisceau gaussien tel que celui représenté sur la figure 2.35, l'évolution de la largeur du faisceau selon la direction z est formalisée par l'équation (2.16), où $\omega(z)$ correspond au rayon du spot laser à la distance z du point focal (déduite de $FWHM_L$), où $\omega_0 = 0,8 \mu\text{m}$ (waist à la fréquence fondamentale) et où z_R est la distance de Rayleigh de l'objectif ($\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \approx 2,58 \mu\text{m}$).

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z}{z_R}} \quad (2.16)$$

En se basant sur la valeur trouvée suite à la simulation Matlab de $FWHM_L$ ($FWHM_L = 1134 \text{ nm}$), il est possible de chiffrer l'erreur z_{err} sur la focalisation : $z_{err} = 4,9 \mu\text{m}$.

Conclusion

Ce chapitre a présenté une nouvelle technique de microscopie à sonde active reposant sur le signal de seconde harmonique de molécules orientées. L'orientation de ces molécules est induite par l'application localisée d'un fort champ électrostatique au cœur d'une jonction STM, composée d'un substrat conducteur et d'une pointe métallique. Les molécules sous la pointe s'orientent dans la direction du champ et en les excitant optiquement à ω , une polarisation non-linéaire à 2ω provenant des molécules est générée.

La mise en œuvre expérimentale de cette technique a nécessité la définition d'un protocole expérimental bien précis à l'issue duquel l'accès aux propriétés optiques d'un échantillon nanostructuré devient possible. Avec cette technique, un nanofil d'or a pu être caractérisé. Nous avons confirmé que le signal de SHG provenant du fil a effectivement pour origine l'orientation des molécules et une résolution d'environ 200 nm a été obtenue (taille de la sonde SHG). Cette valeur de résolution dépasse la limite de diffraction mais est moins bonne que celles obtenues en SNOM.

Nous proposons d'améliorer la résolution en diminuant la taille de la sonde tout en gardant un niveau de signal SHG supérieur au bruit. Pour cela, nous souhaitons mettre à profit des effets d'exaltation de champ électromagnétique.

Chapitre 3

Optimisation des sondes actives : étude des effets d'exaltations de champ de nano-objets métalliques

Sommaire

3.1	Sondes pour la microscopie et la spectroscopie exaltées .	83
3.1.1	La pointe comme dipôle oscillant	83
3.1.2	Le TERS, tip-enhanced Raman scattering	84
3.1.3	Le TEF, tip-enhanced fluorescence	84
3.2	Effets d'exaltation de champ électromagnétique	86
3.2.1	L'effet de pointe	89
3.2.2	Les résonances plasmoniques	91
3.3	Optimisation de pointe pour les spectroscopies exaltées .	100
3.3.1	Utilisation des effets d'exaltation en bout de pointe	100
3.3.2	Complexité de l'objet " pointe " : approximation par un nanofil métallique	105
3.3.3	Propriétés optiques des nanofils d'or	111
3.4	Caractérisation locale d'exaltation de champ	114
3.4.1	La relaxation du plasmon	115
3.4.2	Caractérisation simultanée de nano-objets en topographie et en luminescence à deux photons	116
3.4.3	Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils syn- thétisés par chimie colloïdale	119
3.4.4	Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils fa- briqués par lithographie électronique	123
3.4.5	Bilan sur la cartographie des points chauds par TPL	127
3.4.6	Analyse spectrale du signal TPL : effet de la cristallinité . . .	131

3.4.7	Pointes 2D fabriquées par lithographie électronique	137
3.4.8	Pointes 3D issues d'attaque électrochimique	141

LES chapitres 1 et 2 présentent des techniques de microscopie optique dont la performance est évaluée quantitativement par leur résolution. Afin d'améliorer cette résolution, une idée consiste à augmenter le rapport signal sur bruit. Diminuer le bruit est possible en passant par les sondes actives ou bien par des traitements électroniques tels que des démodulations du signal de mesure à des harmoniques supérieures ou encore par des détections synchrones. La mise en œuvre électronique est assez lourde. Une autre manière de procéder pour augmenter le rapport signal sur bruit consiste à obtenir davantage de signal tout en gardant un niveau de bruit identique. En optique, une manière de procéder est de tirer parti d'exaltations de champ en bout de pointe, telles les pointes utilisées au chapitre 2. Ces effets d'exaltation peuvent se manifester de deux façons différentes [70] :

- via des effets de singularité géométrique qui se traduisent par un effet de pointe (aussi appelé " Lightning-rod effect " en anglais),
- ou via des effets plasmoniques qui peuvent être localisés ou propagatifs comme nous le verrons dans la partie 3.2.2.

Dans les deux cas, l'intérêt majeur des effets d'exaltation est leur capacité à confiner localement (sur des dimensions inférieures à la longueur d'onde d'excitation) un champ électromagnétique. Les zones locales d'exaltation de champ sont appelées " points chauds " ou bien " hot spots ". Ces points chauds sont exploités pour exalter le signal d'émetteurs placés à leur proximité immédiate, ou bien pour pouvoir bénéficier de forts gradients de champ (pour le piégeage de particules, notamment).

Dans ce chapitre, l'utilisation et l'origine de ces deux effets d'exaltation sont présentées et explorées sur les pointes utilisées au chapitre 2. La contribution de ces deux effets à l'exaltation de champ étant finalement assez mal connue sur des pointes, l'étude des exaltations sera dans un premier temps menée sur des nano-objets 2D et servira de base pour la compréhension des phénomènes d'exaltation. Cette étude pourra à terme être transposée au cas de pointes 3D.

3.1 Sondes pour la microscopie et la spectroscopie exaltées

Une pointe constitue l'élément principal dans certaines microscopies (par exemple la technique vue au chapitre 2). L'interaction entre l'apex de la pointe et une surface est assez complexe, l'exploitation de cette interaction est décrite dans cette partie.

3.1.1 La pointe comme dipôle oscillant

L'environnement immédiat de la pointe peut être modélisé par un dipôle effectif $\mathbf{p}(\omega)$ situé à l'apex de la pointe dont l'amplitude est liée au champ électrique $\mathbf{E}(\omega)$ (voir équation 3.1) [71].

$$\mathbf{p}(\omega) = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{//} \end{pmatrix} \mathbf{E}(\omega) \quad (3.1)$$

avec α_{\perp} la valeur de polarisabilité d'une nanosphère (voir partie 3.2.2) et $\alpha_{//}$ est la polarisabilité longitudinale (avec $\alpha_{//} = 8\pi\epsilon_0 r_0^3 f(\omega)$) de la nanosphère.

L'expression du champ électrique à proximité de la pointe à un point \mathbf{r} calculée à partir d'un dipôle $\mathbf{p}(\omega)$ situé à un point \mathbf{r}_0 peut être déduite par la formule de Lippmann-Schwinger (équation 3.2, où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est un terme représentant la source et où $\overset{\leftrightarrow}{G}$ est le tenseur de Green).

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}(\omega) \quad (3.2)$$

Les effets d'exaltation mentionnés en introduction sont utilisés pour augmenter le champ en bout de pointe. On parle alors de " Tip-enhanced microscopy " ou encore de " Tip-enhanced spectroscopy " (des revues assez générales peuvent être trouvées en références [72] et [73]). La pointe est en interaction avec un substrat et l'exaltation dépend très fortement de l'ensemble pointe + substrat [74].

3.1.2 Le TERS, tip-enhanced Raman scattering

La spectroscopie Raman est utilisée pour détecter des groupements fonctionnels dans une molécule en exploitant leurs fréquences caractéristiques de vibration. La section efficace de la diffusion Raman est connue pour être très faible. Ce signal Raman peut être amplifié par des effets de rugosités de surface de type SERS (*Surface-enhanced Raman scattering*) ou alors via l'exaltation obtenue en bout de pointe, on parle alors de TERS (*Tip-enhanced Raman scattering*). En SERS ou en TERS, le signal Raman est exalté par rapport au champ exciteur, ce qui permet de déceler des détails qui seraient normalement moins résolus qu'avec d'autres techniques (comme la microscopie confocale, voir figure 3.1) ou encore d'augmenter la sensibilité en spectroscopie Raman.

Dans le cas du TERS, la pointe doit être la plus proche possible de l'échantillon pour profiter de l'exaltation locale de champ (voir figure 3.2).

Le TERS permet aussi par exemple de sonder localement des impuretés dans des nanostructures (en GaN [77]) ou bien de vérifier l'état de conformation d'une molécule type azobenzène adsorbée sur une surface [78].

3.1.3 Le TEF, tip-enhanced fluorescence

Une nanosphère d'or fixée en bout de pointe peut servir à exalter le signal de fluorophores. En focalisant un laser sur cette nanosphère, des effets plasmoniques permettent

3.1. SONDÉS POUR LA MICROSCOPIE ET LA SPECTROSCOPIE EXALTÉES⁸⁵

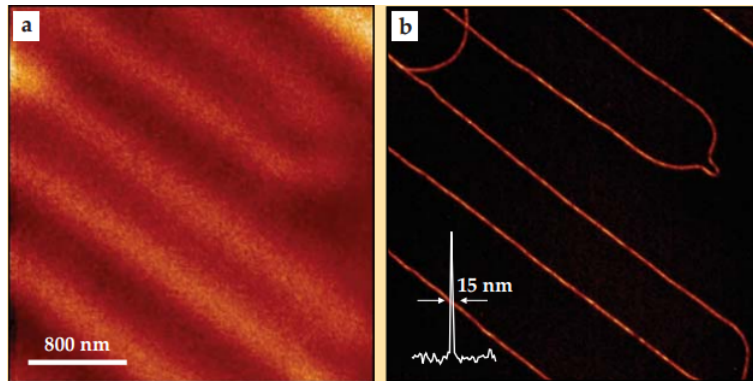


FIGURE 3.1: (a) Imagerie confocale de nanotubes de carbone monofeuillets. (b) Imagerie TERS de la même zone. Une meilleure résolution est obtenue en TERS en exploitant une bande de vibration des nanotubes de carbone. Image issue de [75].

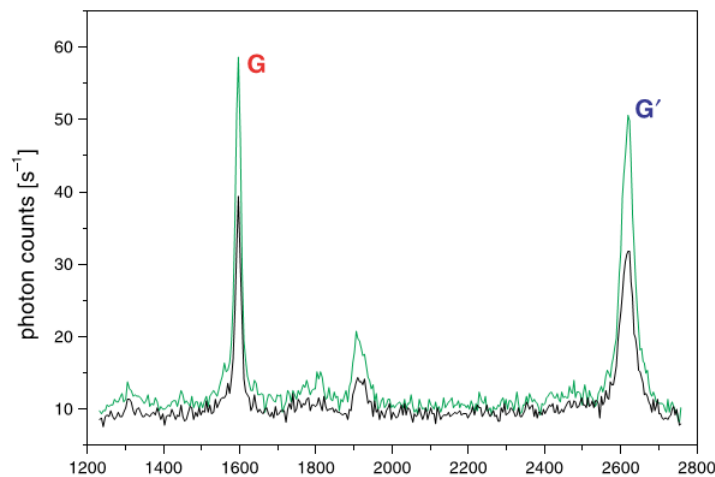


FIGURE 3.2: Spectre Raman d'un nanotube de carbone monofeuillet. Les pics G (1594 cm^{-1}) et G' (2615 cm^{-1}) sont davantage visibles quand la pointe est plus proche de l'échantillon. En vert, la distance pointe échantillon est de 1 nm . En noir, la distance pointe échantillon est de $2\text{ }\mu\text{m}$. Tiré de [76].

d'exalter intrinsèquement des effets peu efficaces. L'article d'Höppener et al. [79] présente une méthode d'imagerie de protéines fonctionnalisées par des ions Ca^{2+} (fluorescents) à la surface de membranes biologiques (figure 3.3) par ce biais (figure 3.4).

La régulation de la distance nanoparticule/échantillon utilise tout simplement celle de l'AFM [80]. Ce type de montage peut servir à exalter le signal de fluorescence de molécule unique [81].

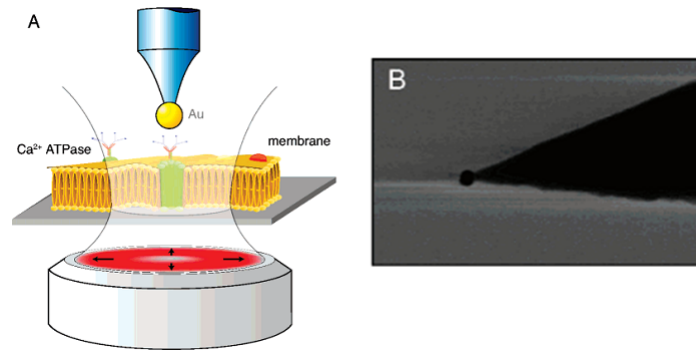


FIGURE 3.3: (A) Schéma du montage expérimental utilisé dans l'article d'Höppener et al. [79] : une nanosphère fixée au bout d'une pointe est excitée optiquement et sonde un échantillon constitué de protéines fonctionnalisées par des ions Ca^{2+} à la surface de membranes biologiques. (B) Image de la pointe avec une nanosphère au bout.

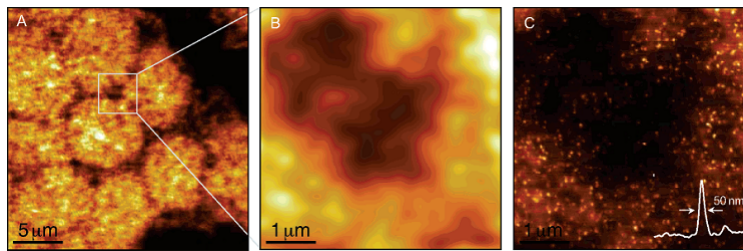


FIGURE 3.4: (A) Image issue de microscopie confocale de protéines. À la vue de la densité de protéines, les distinguer singulièrement n'est pas possible. (B) Un zoom de l'image permet effectivement de noter le manque de résolution. (C) Image de fluorescence de la même zone par une nanosphère de 60 nm excitée par un faisceau laser focalisé avec une polarisation dans l'axe de la pointe. Il est possible de distinguer les fluorophores liés aux protéines. La courbe blanche correspond à la coupe de signal au niveau d'un fluorophore : la résolution accessible est de 50 nm.

3.2 Effets d'exaltation de champ électromagnétique

Dans les effets cités précédemment, l'exaltation de champ est localisée et l'intensité de ce champ localisé I_{loc} est lié à l'intensité du champ incident I_{inc} par le facteur d'exaltation f : $I_{loc} = fI_{inc}$. Les nano-objets présentant ce type d'exaltation de champ peuvent être qualifiés d'*antennes optiques*. Le concept d'antenne vient du vocabulaire du domaine des micro-ondes et des ondes radio, le concept est transposé au domaine des longueurs d'onde du visible [82] : une antenne permet de convertir de façon efficace le champ libre propagatif en énergie localisée (mode réception) et vice-versa (mode émission), comme illustré en figure 3.5.

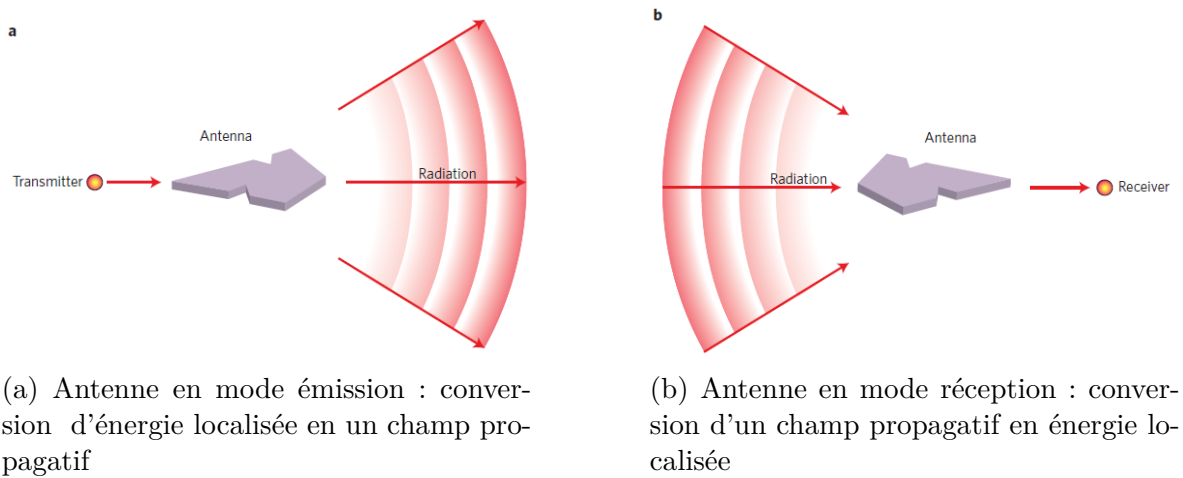


FIGURE 3.5: Concept d'antenne optique. Extrait de [83].

Au-delà du nom, les antennes *optiques* conservent les mêmes propriétés que les autres antennes. En particulier, le gain, l'efficacité et la directivité. Une différence fondamentale est toutefois notable : alors que les antennes se comportent comme des miroirs parfaits dans le domaine des radiofréquences, ce n'est pas le cas dans le domaine optique [84]. La dépendance en fréquence de la permittivité électrique nous informe que dans le domaine optique, les matériaux métalliques utilisés sont soumis à des pertes (figure 3.6).

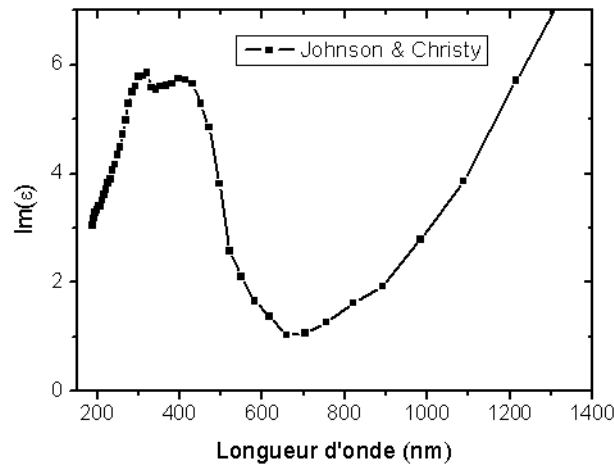


FIGURE 3.6: Variation de la partie imaginaire (associée aux pertes) de la constante diélectrique de l'or (valeurs issues de l'article de Johnson & Christy [85]).

Ces pertes se traduisent par des effets d'échauffements par effet Joule et la température peut augmenter grandement. Downes et al. [86] utilisent un modèle d'éléments finis qui permet de simuler la température en bout d'une pointe d'or excitée par un

faisceau laser à 533 nm et à une densité de puissance de $1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2 = 0,1 \text{ MW}/\text{cm}^2$ soit 10000 fois moins forte que la puissance utilisée en *Nano-EFISHG*. Une température de 380°C est obtenue suite à cette simulation. Toutefois, il s'agit d'un cas de figure où la pointe est à proximité d'un substrat en or, ce qui n'est pas notre cas. Ces élévations de température dues à une excitation optique peuvent aussi conduire à des refontes d'objets nanométriques [87]. Nous verrons l'effet de ces "thermal reshapings" dans la suite du manuscrit.

Ces pertes sont aussi très dépendantes de la nature cristalline du nano-objet considéré : elles se manifestent lors de la diffusion au niveau de rugosités de surface, de joints de grain ou encore de défauts. Les objets monocristallins sont donc moins soumis aux pertes du fait de leur structure [88]. Le substrat sur lequel est déposé les nano-objets peuvent influencer sur les pertes [89]. En particulier, le substrat d'ITO que nous utilisons a tendance à augmenter les pertes.

Afin de prendre en compte ces pertes, Novotny [18] propose un modèle qui repose sur une longueur d'onde effective λ_{eff} , elle-même dérivée d'un indice effectif n_{eff} tenant compte du milieu environnant. Cet indice effectif suit une loi du type (equation (3.3)) :

$$\lambda_{eff} = n_1 + n_2 \frac{\lambda_{exc}}{\lambda_p} \quad (3.3)$$

avec λ_{exc} la longueur d'onde d'excitation, n_1 et n_2 des constantes dépendantes de la géométrie de l'antenne (cet article prend l'exemple de nanofils assimilables à des nanocylindres arrondis en bout) et λ_p est la longueur d'onde plasma. Dans son article, Novotny donne la courbe de correspondance entre λ_{eff} et λ_{exc} pour de petits rayons de courbure de bout de pointe. La figure 3.7 montre l'exemple de l'or.

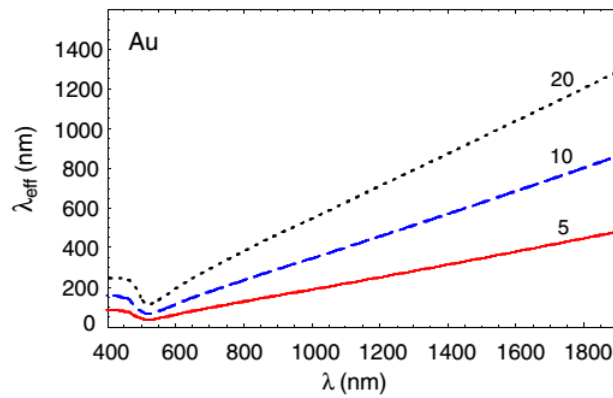


FIGURE 3.7: Correspondance entre λ_{eff} et λ_{exc} dans le cas de l'or pour trois rayons de courbure de fil : 5, 10 et 20 nm. D'après [18].

L'intérêt de ces antennes est de pouvoir confiner localement un grand champ. La

grandeur clef, mise à part le facteur d'exaltation, pour évaluer l'exaltation de champ est la densité locale d'états électromagnétiques (EM-LDOS pour *electromagnetic local density of states*) qui compte le nombre de modes disponibles pour la désexcitation d'un émetteur. En effet, le champ électrique \mathbf{E} en un point \mathbf{r} peut s'exprimer à l'aide du tenseur de Green et de l'expression d'un dipôle \mathbf{p} situé au point \mathbf{r}_0 (équation 3.4). Les équations qui suivent sont issues du raisonnement des références [90] et [91].

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \overleftrightarrow{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p} \quad (3.4)$$

Or la partie imaginaire du tenseur de Green est proportionnelle à l'EM-LDOS projetée selon la direction particulière du dipôle \mathbf{p} , notée $\rho_p(\mathbf{r}_0, \omega)$ (équation 3.5).

$$\rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} [\mathbf{n}_p \cdot \text{Im}\{\overleftrightarrow{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)\} \cdot \mathbf{n}_p] \quad (3.5)$$

C'est ce même ρ_p qui est présent dans la règle d'or de Fermi (équation (3.6)) qui donne le taux de désexcitation de l'état excité Γ dans l'hypothèse d'un système à deux niveaux et pour des petites perturbations. Dans l'équation 3.6, $|\mathbf{p}|^2$ désigne l'élément de matrice du moment dipolaire de transition $|\langle g | \mathbf{p} | e \rangle|^2$ entre un état excité $|e\rangle$ et un état fondamental $|g\rangle$:

$$\Gamma = \frac{\pi\omega_0}{\hbar\epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (3.6)$$

Ainsi, le taux de désexcitation d'un émetteur est directement lié à sa EM-LDOS. L'augmentation de la EM-LDOS semble passer par des augmentations du champ électrique (équation (3.6)) et notamment par des exaltations de champ. La partie suivante présente les moyens d'exalter ce champ : il s'agit d'effets de pointe et d'effets plasmoniques.

3.2.1 L'effet de pointe

L'effet de pointe (encore appelé effet paratonnerre) se manifeste au niveau de l'apex d'une pointe métallique qui constitue une singularité géométrique, où un nombre important de charges sont concentrées au niveau d'une surface réduite. Ainsi, plus la taille de l'apex est réduit, plus l'effet de pointe est important. Une condition doit néanmoins être respectée : la polarisation du champ électrique excitateur doit être parallèle à la direction de l'axe de la pointe comme le soulignent Novotny et al. [92] et Chaumet et al. [93] dans le contexte du piégeage optique de particule (voir aussi figure 3.8).

L'exaltation en bout de pointe est localisée à l'apex de la pointe et des études numériques ont été menées pour déterminer le facteur d'exaltation en bout de pointe. Dans l'article d'Arbouret et al. [94], l'interaction entre un pulse femtoseconde à 800 nm et une pointe est étudiée par la propagation du champ en utilisant le formalisme du dyadique de Green. Dans cette article, un facteur d'exaltation en intensité dépassant 40 est simulé ainsi qu'une zone d'exaltation confinée sur 10 nm. Dans leur article, Novotny

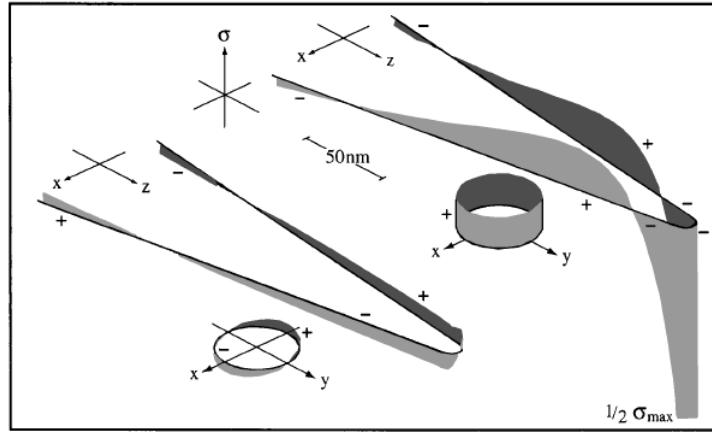


FIGURE 3.8: Condition d'obtention d'un effet paratonnerre en bout de pointe. Densité surfacique de charges obtenues en bout de pointe dans le cas où la polarisation est : (gauche) perpendiculaire à l'axe de la pointe, (droite) parallèle à l'axe de la pointe. Extrait de [92]. Dans le premier cas, les charges opposées se compensent au niveau de la singularité géométrique alors que dans le second cas, elles ont la possibilité de s'accumuler.

et al. [92] trouvent un facteur d'exaltation en intensité de 3000 par simulation MMP (*multiple multipole method*) pour une pointe d'or immergée dans de l'eau, ce qui indique que le facteur d'exaltation dépend du milieu environnant. De plus, Kazemi et al. [74] répertorient le cas de l'exaltation en bout de pointes en or et en argent quand elles sont soumises à une excitation laser respectivement à 532 nm et 633 nm, et en interaction avec des substrats de différentes natures. Selon le matériau placé face à la pointe et pour une polarisation donnée, l'exaltation peut varier d'un facteur 4. Pour une pointe d'or seule, Kazemi et al. trouvent un facteur d'exaltation en intensité de 1661. Cet effet d'exaltation est par contre très peu sensible à la longueur d'onde incidente ce qui en fait un phénomène non-résonant. Toutefois, il est toujours nécessaire de préciser la longueur d'onde d'excitation car les résonances plasmons (voir partie 3.2.2) peuvent aussi entrer en ligne de compte.

La géométrie de la pointe joue aussi dans l'exaltation de champ. D'après les simulations Comsol de Zhang et al. [95], les paramètres géométriques de la pointe (considérée comme un cône) influents sont :

- la longueur de la pointe (la hauteur du cône). Des effets plasmoniques entrent aussi en jeu qui imposent des petites longueurs de pointe (200 nm),
- le rayon de courbure de la pointe. Comme dit précédemment, plus il est petit (une dizaine de nanomètre), plus l'effet d'exaltation sera grand car il y aura un bon confinement de charges,
- l'angle au sommet de la pointe : l'exaltation de champ augmente légèrement en augmentant l'angle au sommet (25°),

– le substrat, au travers de ses propriétés optiques.

3.2.2 Les résonances plasmoniques

Constante diélectrique et modèles mis en jeu

Sous l'effet d'un champ électromagnétique excitateur, la matière se polarise, ce qui a pour effet d'entraîner les électrons de la matière dans un mouvement d'oscillation harmonique puisqu'ils sont retenus au noyau par une force de rappel. Cette oscillation a lieu à une interface métal/diélectrique, le métal en question est en général un métal noble (or, argent,...). Ce comportement est décrit par le modèle de Drude qui considère le métal comme un gaz d'électrons libres en mouvement, amortis par leurs collisions avec les composants de la structure métallique. La polarisation résultante peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité électrique du matériau (comme vu dans le chapitre 2) ou encore par sa constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ (voir équation 3.7).

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}(\omega) \quad (3.7)$$

Il est bien connu que la constante diélectrique d'un matériau est utilisée pour déterminer ses propriétés optiques. Elle est composée d'une partie réelle $\epsilon'(\omega)$ et d'une partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$. Il est intéressant de noter que chacune de ces grandeurs dépendent de la longueur d'onde d'excitation. Selon le modèle de Drude, la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ se met sous la forme de l'expression 3.8.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (3.8)$$

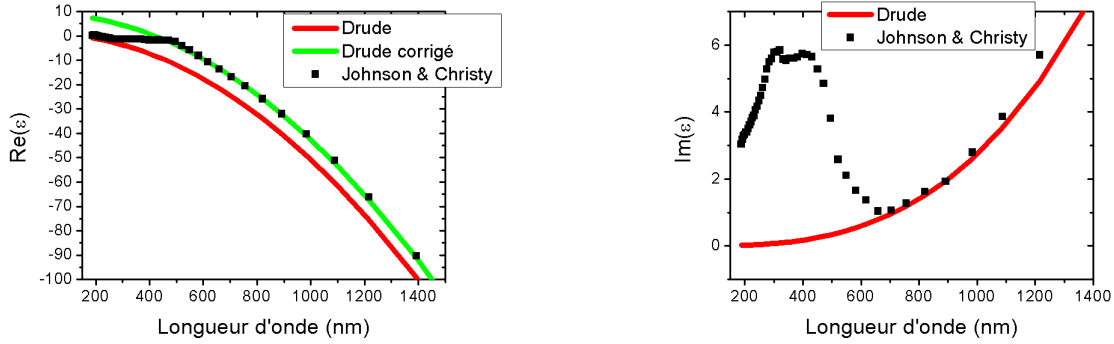
Les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de $\epsilon(\omega)$ ne sont pas indépendantes, elles sont liées par les relations de Kramers-Kronig.

Dans l'équation 3.8, ω_p^2 désigne la fréquence plasma ($\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ avec n la densité d'électrons, e la charge de l'électron et m sa masse) du matériau et Γ est un terme décrivant l'amortissement de ce système harmonique. Les valeurs de $\epsilon'(\omega)$ et de $\epsilon''(\omega)$ peuvent donc être déduites (voir équation 3.9).

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \text{ et } \epsilon''(\omega) = \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (3.9)$$

Pour l'or, si on considère $\hbar\omega_p = 8,95 \text{ eV}$ et $\hbar\Gamma = 65,8 \text{ meV}$ [90], la partie réelle de ϵ est négative. On remarque aussi que la partie imaginaire de ϵ (même pour des métaux autres que l'or) est positive. Comme dit précédemment, ϵ'' est liée aux pertes dues à l'oscillation des électrons et pour de grandes longueurs d'onde, ces pertes peuvent être importantes. Comme le montrent les figures 3.9a et 3.9b, le modèle de Drude des électrons libres (de conduction dans la bande sp) ne suffit plus à expliquer les

phénomènes dans le domaine des fréquences optiques observés dans les expériences menées.



(a) Partie réelle de la constante diélectrique

(b) Partie imaginaire de la constante diélectrique

FIGURE 3.9: Représentation de l'évolution de la constante diélectrique de l'or en fonction de la longueur d'onde, en utilisant le modèle de Drude (avec $\omega_p = 1,36 \cdot 10^{16} \text{ rad/s}$ et $\Gamma = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [90]) et les données de Johnson et Christy [85]. Il existe une zone de validité du modèle de Drude : on observe un écart entre le modèle et les données expérimentales pour les petites longueurs d'onde. Une première correction peut être apportée à ce modèle en ajoutant un terme ϵ_∞ à $Re(\epsilon)$ pour se rapprocher des données de Johnson et Christy (courbe verte de la figure 3.9a).

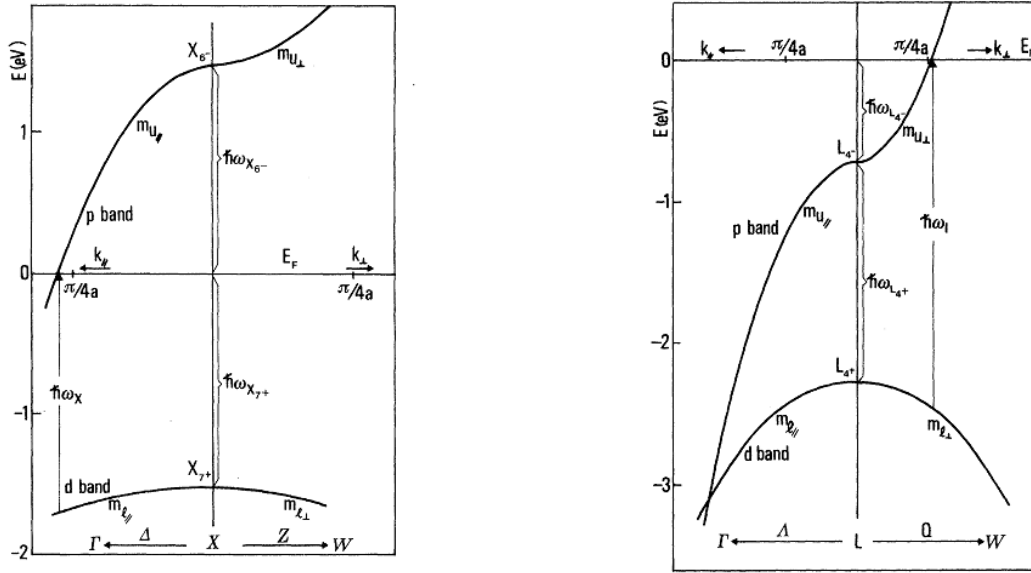
Ce modèle devra être complété par un modèle mettant en jeu des transitions interbandes entre la bande de conduction sp avec la bande de valence d supérieure, il s'agit du modèle de Rosei [96]. Les transitions impliquées ont lieu en particulier au niveau de zones de sa première zone de Brillouin mettant en jeu une densité d'états joints (où la transition est directe) élevée. C'est le cas des transitions aux points de symétrie X et L dont le détail est présenté en figure 3.10. Pour l'or, ces transitions interbandes ont des énergies qui sont dans le visible.

La formule de la constante diélectrique est complétée par un terme qui prend en compte les transitions interbandes (voir équation 3.10) Tiré de [98].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Intrabande} + \epsilon_{Interbande} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma\omega} + \sum_{j=1}^m \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\Gamma_j \omega} \quad (3.10)$$

En considérant m oscillateurs de fréquence ω_j , ayant une force d'oscillateur f_j et un amortissement Γ_j et Ω_p , la fréquence plasma modifiée par les oscillateurs.

Le modèle de Drude complété par le modèle de Rosei permet de combler les écarts entre les données expérimentales et les données prédites par la théorie. Il est intéressant de noter que la constante diélectrique dépend du taux d'amortissement Γ (qui est



(a) Zoom sur le point de symétrie X de la première zone de Brillouin de l'or

(b) Zoom sur le point de symétrie L de la première zone de Brillouin de l'or

FIGURE 3.10: Structure de bande de l'or autour des points de symétrie X et L de la première zone de Brillouin de l'or, où les transitions interbandes contribuent à sa réponse optique. Tiré de [97].

aussi l'inverse du temps de vie) de l'oscillateur qui décrit l'ensemble des processus de collision subis par les électrons de conduction. Ce Γ dépend non seulement de la forme du nano-objet considéré mais aussi de la température à travers les collisions électrons - électrons, électrons - phonons, électrons - défauts de la maille et électrons - impuretés de la maille. Pour chaque type de collision, il est possible de définir un taux d'amortissement soit Γ_{e-e} , Γ_{e-ph} , $\Gamma_{e-défauts}$ et $\Gamma_{e-impuretés}$ respectivement. D'après la règle de Matthiessen, les différentes contributions au taux d'amortissement s'additionnent. On a donc : $\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-défauts} + \Gamma_{e-impuretés} + \dots$. Les expressions de Γ_{e-e} et de Γ_{e-ph} sont détaillées en références [99] ou encore [100].

La partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ'' est donc directement liée à la température [101], ce qui influe aussi sur les transitions interbandes.

Plasmons localisés et plasmons propagatifs

L'effet de la réduction de la taille d'un objet métallique (du *bulk* à l'échelle nanométrique) a des conséquences sur le comportement des charges en oscillation. En effet, à l'échelle nanométrique, la densité d'électrons diminue (le rapport surface sur volume diminue). Le comportement d'oscillation des électrons décrit dans la partie précédente est toujours valable mais cette oscillation sera dans ce cas *collective* et *en phase* les uns par rapport aux autres : il s'agit de plasmons de surface ou encore plasmons-polaritons.

Comme tout système harmonique, cette oscillation peut-être amenée à résonance et ce, en ajustant la longueur d'onde du champ électrique incident, il est alors question de résonance plasmon. Ainsi, contrairement à l'effet de pointe, les plasmons constituent un phénomène résonant. Deux cas sont distingués, la résonance de plasmons *localisés* et la résonance de plasmons *propagatifs*.

On parle de plasmons localisés (LSP pour *Localized Surface Plasmons* ou LSPP pour *Localized Surface Plasmons Polaritons*) dans le cas de nano-objets de dimension sub-longueur d'onde. L'exemple le plus simple est celui de la nanosphère où le champ électrique incident entraîne les électrons de conduction dans un mouvement d'oscillation. La direction de l'oscillation est déterminée par la polarisation du champ électrique incident. La particularité de cette oscillation de charges est qu'elle est localisée.

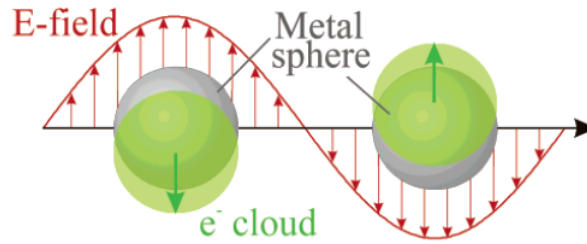


FIGURE 3.11: Plasmons localisés à la surface d'une nanosphère. Les électrons de conduction oscillent collectivement en phase et les charges sont confinées à la surface sur une dizaine de nanomètres. Issu de [102].

Pour entrer en résonance, il faut que la particule puisse absorber le rayonnement incident. Ainsi, la longueur d'onde de résonance plasmonique est celle où la particule présente un maximum d'absorption. Expérimentalement, cette longueur d'onde peut être déterminée par l'acquisition d'un spectre UV-Visible et la longueur d'onde de résonance correspond à la position du pic d'absorption. D'un point de vue théorique, la résonance des nanosphères a été étudiée par Gustav Mie au début des années 1900 [103]. Mie a résolu analytiquement les équations de Maxwell pour déterminer les sections efficaces d'absorption et de diffusion pour des particules sphériques de petite taille. L'or a la particularité de posséder un maximum d'absorption dans le visible. Mise à part la longueur d'onde d'incidence, l'environnement dans lequel la particule est plongée influe aussi sur la résonance plasmon. Pour le cas d'un nano-objet sphérique de rayon R , de constante diélectrique ϵ et plongée dans un milieu avec une constante diélectrique ϵ_m , la polarisabilité $\alpha_{sphère}$ de la particule s'exprime comme décrit l'équation 3.11.

$$\alpha_{sphère} = 4\pi R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (3.11)$$

La polarisabilité de la particule dépend de son volume et on voit que la résonance

est atteinte en annulant le dénominateur de l'équation 3.11. Si on considère une partie imaginaire $Im[\epsilon(\omega)]$ faible, la résonance est atteinte pour $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$. Au-delà des nanosphères, d'autres objets avec des géométries originales peuvent être utilisés, présentant chacun leurs particularités en termes de résonances plasmoniques. Nous verrons l'exemple de nanofils dans la suite de ce chapitre.

Condition d'obtention de plasmons de surface : courbe de dispersion

On peut exciter des modes de plasmons à l'interface entre un film métallique et un diélectrique : on parle alors de plasmons propagatifs ou bien de plasmons polaritons. Une onde plane polarisée transverse magnétique (TM) se propage le long de l'interface. Le champ électrique est perpendiculaire à l'interface et est évanescents dans les deux milieux pour permettre un confinement des oscillations (voir figure 3.12).

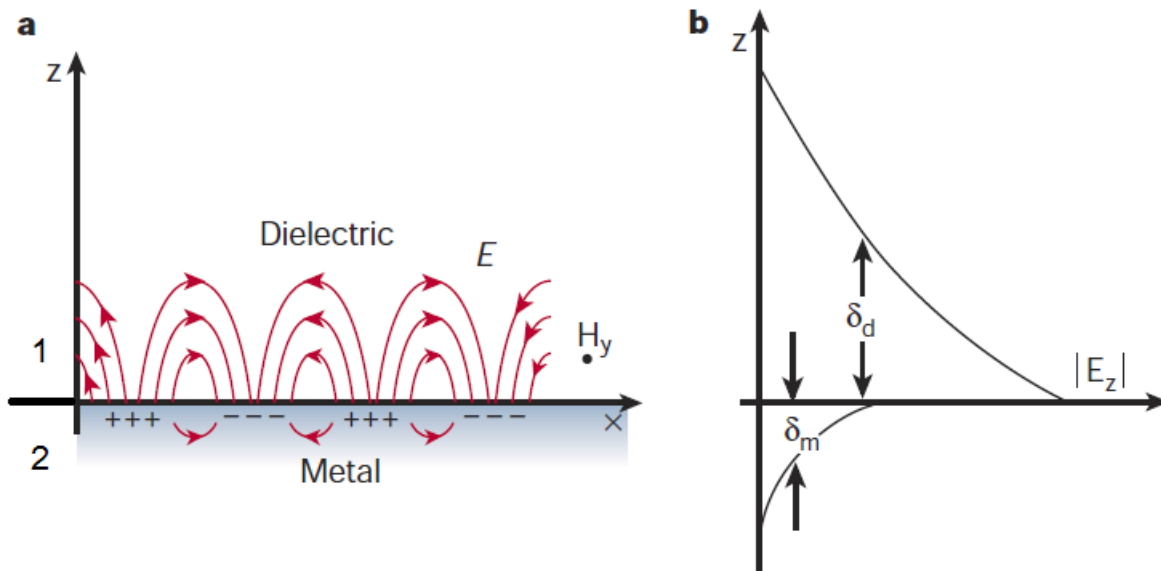


FIGURE 3.12: (a) Plasmons propagatifs se propageant à l'interface entre un métal et d'un diélectrique. Les charges surfaciques sont représentées et elles oscillent collectivement et en phase. (b) Représentation de la décroissance du champ électrique en s'éloignant de la surface (selon l'axe z) dans le milieu métallique (noté avec l'indice m) et dans le milieu diélectrique (noté avec l'indice d). Les longueurs caractéristiques δ_d et δ_m de décroissance sont sublongueurs d'onde permettant un confinement efficace du champ. Tiré de [104].

Dans cette partie, on s'intéresse à l'existence d'ondes de surface à l'interface entre le métal et le diélectrique. Les deux milieux sont considérés comme isotropes et linéaires. Pour chaque milieu, l'équation de Helmholtz ainsi que les conditions aux limites sont

utilisées. Le problème est supposé plan et la géométrie considérée est présentée en figure 3.12. Une interface portée selon la direction \vec{x} sépare un milieu diélectrique noté 1 et un milieu métallique 2. L'axe perpendiculaire à l'interface est noté \vec{z} et l'origine est prise à l'interface. Dans les deux milieux, l'équation (3.12) de Helmholtz s'applique.

$$\nabla^2 \mathbf{E}_i + \epsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}_i = 0 \quad (3.12)$$

avec $i = 1, 2$. Les milieux 1 et 2 sont supposés non magnétiques ($\mu_i = 1$). Les conditions aux limites sont les suivantes :

- condition 1 : le champ \mathbf{E} tend vers 0 quand on s'éloigne de l'interface (c'est à dire quand z tend vers $\pm\infty$),
- condition 2 : la composante x du champ \mathbf{E} , E_x est continue à l'interface : $E_{x,1}(x, z = 0) = E_{x,2}(x, z = 0)$,
- condition 3 : la grandeur $\epsilon_i E_{z,i}$ (avec $E_{z,i}$, la composante z du champ \mathbf{E} dans le milieu i) est continue à l'interface : $\epsilon_1 E_{z=0,1} = \epsilon_2 E_{z=0,2}$.

Nous cherchons une onde polarisée TM donc le champ recherché est de la forme :

$$E_{x,1} = E_0 \exp[i(k_x x + \gamma_1 z)] \quad (3.13)$$

pour le milieu 1 (pour les $z > 0$) et

$$E_{x,2} = E_0 \exp[i(k_x x - \gamma_2 z)] \quad (3.14)$$

pour le milieu 2 (pour les $z < 0$). Les composantes du vecteur d'onde \mathbf{k} sont notées (k_x, k_y, γ) comme dans le chapitre 1. Selon l'axe z , le champ reste confiné à l'interface. On se retrouve dans le cas des ondes évanescentes du chapitre 1, les composantes du vecteur d'onde en z sont imaginaires pures pour permettre un champ exponentiellement décroissant en s'éloignant de la surface.

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \omega^2}{c^2} - k_x^2} \text{ et } \gamma_2 = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \omega^2}{c^2} - k_x^2} \quad (3.15)$$

On s'intéresse à un champ polarisé TM donc $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$. En effectuant le produit scalaire pour les milieux 1 et 2, on obtient une expression de $E_{z,i}$.

$$E_{z,1} = -\frac{k_x E_0}{\gamma_1} \exp i(k_x x + \gamma_1 z) \text{ et } E_{z,2} = \frac{k_x E_0}{\gamma_2} \exp i(k_x x - \gamma_2 z) \quad (3.16)$$

En appliquant la condition 3, les différents termes des équations 3.16 se simplifient et l'équation de dispersion des plasmons est obtenue (équation 3.17).

$$\frac{\epsilon_1}{\gamma_1} = -\frac{\epsilon_2}{\gamma_2} \quad (3.17)$$

Afin d'obtenir une forme plus explicite de cette équation de dispersion, les termes de l'équation 3.17 sont élevés au carré. Cela permet de s'affanchir du signe – et des

racines carrées dans les expressions de γ_1 et de γ_2 . Finalement, en considérant k_x comme vecteur d'onde des plasmons k_{SP} , on obtient l'équation 3.18 [90].

$$k_{SP}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (3.18)$$

Les conditions suivantes sur les signes des constantes diélectriques doivent être respectées : $Re(\epsilon_1) < 0$ (d'où l'utilisation d'un métal noble comme l'or) et $\epsilon_2 > 0$ pour le milieu diélectrique, ce qui entraîne $Re(\epsilon_1)\epsilon_2 < 0$, ce qui impose $Re(\epsilon_1) + \epsilon_2 < 0$ pour garder $k_{SP}^2 > 0$.

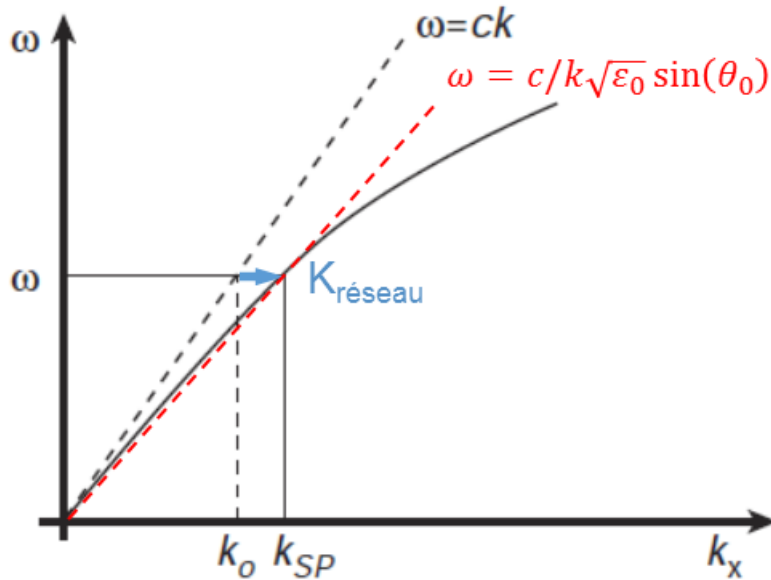


FIGURE 3.13: Courbe de dispersion des SPP en trait noir plein. La courbe de dispersion diverge de plus en plus du cône de lumière (relation de dispersion dans le vide, en pointillés noirs) au fur et à mesure que k_x augmente. Afin de se coupler avec les plasmons, il est possible de passer par les ondes évanescentes par une configuration de Kretschmann ou d'Otto pour avoir accès un vecteur d'onde selon x plus grand. Graphiquement, c'est ce que se passe avec la courbe en pointillés rouges. θ_0 étant l'angle d'incidence ($\theta_0 > \theta_c$) dans la configuration de Kretschmann-Otto. Il est aussi possible de se coupler via un réseau (flèche bleue). Courbe adaptée de [104].

Les plasmons de surface donnent accès à des vecteurs d'onde de norme plus élevée que celles autorisées par le cône de lumière. Les plasmons de surface constituent ainsi un moyen de repousser la limite de diffraction (cf. Chapitre 1). Comme décrit sur la figure 3.13, pour de petites fréquences, la courbe de dispersion des plasmons tend vers la ligne de lumière qui correspond à la relation de dispersion dans le vide. Alors que la

ligne de lumière possède une vitesse de groupe v_g constante ($v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = c$), ce n'est pas le cas de celle de la courbe des plasmons de surface. La vitesse de groupe dans ce cas $v_{g,SP}$ diminue quand ω tend vers ω_{SP} , pour finalement tendre vers 0 si on s'intéresse à des K_{SP} encore plus grands que la pulsation de résonance. On parle alors de mode lent. Afin de se coupler à de tels modes, passer par les ondes évanescentes est possible puisque celles-ci permettent l'accès à des vecteurs d'onde de normes plus élevées, ce couplage est réalisé par des configurations de type Otto ou Kretschmann présentées au chapitre 1. Graphiquement (voir figure 3.13), cela aura pour effet d'"ouvrir" davantage le cône de lumière. Un autre moyen de procéder est de passer par un réseau qui, par sa relation de dispersion, va nous donner l'accord de phase pour se coupler aux plasmons de surface.

Les résonances plasmoniques permettent donc de confiner fortement le champ électromagnétique. L'exaltation qui en résulte peut être mise à profit dans différents domaines. Les résonances plasmoniques donnent accès à des effets non-linéaires pour la génération d'harmoniques supérieures pour l'accès à l'extrême UV [105] ou bien sont exploitées en microscopie non-linéaire (microscopie de génération de seconde harmonique, microscopie de troisième harmonique, microscopie de diffusion Raman anti-Stokes cohérente) [106] ou encore le mélange à 4 ondes [107]. La plasmonique permet aussi d'exalter des processus intrinsèquement peu efficaces [108] (fluorophores peu efficaces), [109] (TERS), [110] [111] (photovoltaïque). La plasmonique peut aussi être mise à contribution pour fabriquer des nano-lasers [112], [113], pour la détection haute sensibilité [114] [115] ou encore pour le piégeage de particules [116].

Modes couplés

Des structures plus élaborées comme des dimères (deux mêmes objets très rapprochés l'un de l'autre) ont été envisagées pour localiser le champ dans l'espace réduit entre les deux objets qui définissent le dimère. La structure en forme de nœud papillon (deux triangles se faisant face, sommet face à sommet) permet une exaltation de champ grande (qui permet notamment une exaltation du signal de fluorescence d'une molécule unique [108]). D'une manière générale, l'exaltation de champ dans un mode de gap dépend grandement de la géométrie des objets qui définissent le dimère et du couplage entre ces deux objets à travers l'entrefer (ou *gap*) du dimère. La figure 3.14 présente l'exaltation de champ obtenue pour une structure nœud papillon (ou bow-tie) en fonction de la taille du gap.

L'architecture complexe de ces structures fait appel à la dégénérescence d'états énergétiques (ici, de plasmons) à l'instar de ceux relatifs à l'hybridation d'orbitales atomiques [118], donnant naissance à un état *bonding* (de plus basse énergie) et un état *anti-bonding* (de plus haute énergie) (voir illustration sur la figure 3.15 dans le cas d'un dimère de nanobâtonnets).

Le couplage de modes plasmons peut aussi se faire dans une et même structure. Dans le cas de nanofils par exemple, la propagation d'un plasmon peut être grandement

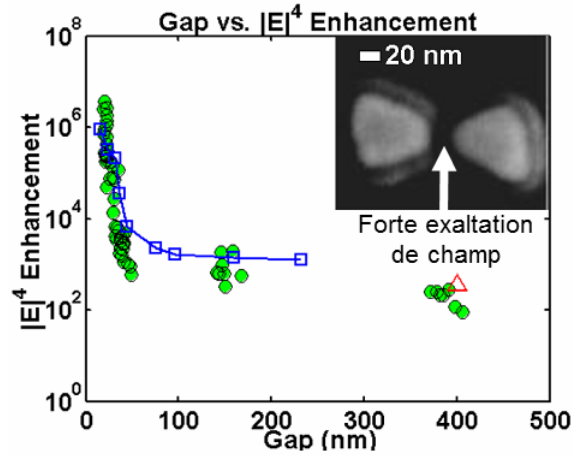


FIGURE 3.14: Exaltation de champ en fonction de la taille du gap pour une structure nœud papillon (gap variant de 16 nm à 406 nm). Les cercles verts sont des mesures expérimentales qui sont confrontées à des prédictions théoriques symbolisées par les carrés bleus. Le triangle rouge est un résultat de simulation numérique pour un gap de 400 nm. L'image MEB en insert montre une structure bow-tie avec un gap de 22 nm. D'après [117].

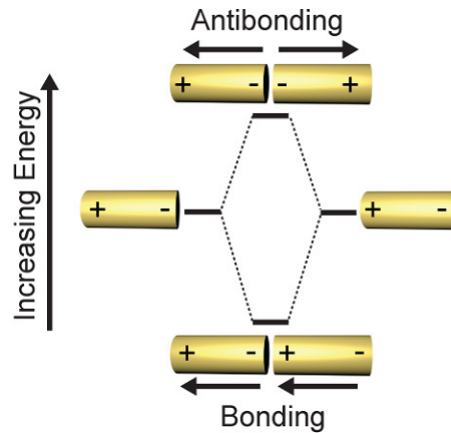


FIGURE 3.15: Hybridation et dégénérescence d'états énergétiques pour le cas d'un dimère de nanobâtonnets. D'après [119].

couplée selon la largeur du fil. Cette propagation s'apparente à une résonance Fabry-Perot, une onde stationnaire est générée à la surface du fil (interaction entre une onde incidente et une onde réfléchiée en extrémités de fil). Durant la propagation, l'intensité du plasmon propagatif s'atténue dues aux pertes. Le plasmon peut alors être à courte portée (*short-range*, exemple en référence [120]), les pertes se font dans le métal ou bien à longue portée (*long range*) entre deux bandes métalliques séparées par un diélectrique [121].

Dans ce cas, les pertes se font plutôt dans le diélectrique, ce qui ralentit l'atténuation du plasmon et lui permet de se propager plus loin.

3.3 Optimisation de pointe pour les spectroscopies exaltées

Comme vu dans le chapitre 1, la pointe est l'élément central dans la microscopie en champ proche. Les exaltations de champ présentées dans la partie précédente sont mises à contribution pour l'étude de l'exaltation de champ en bout de pointe. L'effet de pointe bien sûr, mais des modes de plasmons se propageant à la surface de la pointe peuvent être excités simultanément (voir figure 3.16).

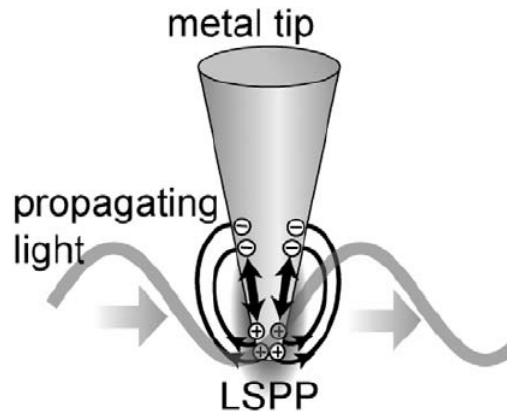


FIGURE 3.16: Plasmons de surface en bout de pointe. D'après [122].

De nombreuses simulations numériques dans la littérature proposent de modéliser le champ électromagnétique au bout de l'apex d'une pointe. Les exaltations de champ extraites ne tiennent pas compte de l'origine de l'exaltation de champ, c'est-à-dire qu'elles ne font pas de différence entre l'effet de pointe et les effets plasmoniques. Dans ces études numériques, le bout de pointe est souvent approximé à un nano-objet qui constitue un dipôle oscillant (comme vu au paragraphe 3.1.1).

3.3.1 Utilisation des effets d'exaltation en bout de pointe

Les effets d'exaltations vus au début de ce chapitre sont utilisés en bout de pointe. Comme les effets restent confinés en bout de pointe (qui constitue finalement une nanosource de lumière), il est possible de balayer cette source de lumière localisée pour des applications en imagerie SNOM. On peut alors considérer deux cas au vu de l'interaction pointe - échantillon et ce, quelque soit l'origine de l'exaltation de champ en bout de pointe :

3.3. OPTIMISATION DE POINTE POUR LES SPECTROSCOPIES EXALTÉES 101

- la pointe vient exalter le signal d'objets présents sur l'échantillon,
- ou bien l'exaltation locale de champ de ces objets conduit à une exaltation du signal de pointe.

La pointe pour exalter le signal d'objets présents sur l'échantillon

Cette utilisation de la pointe a déjà été présentée en partie 3.1 que ce soit avec le TERS ou bien le TEF. Afin de fabriquer et de caractériser de telles sondes, on peut citer les travaux de Kaklbrenner et al. [123] qui ont repris le principe du SNOM à ouverture et ont fonctionnalisé le bout de la sonde en la plongeant dans du polyéthylèneimine dont une monocouche servira de colle pour une nanoparticule d'or (voir figure 3.17).

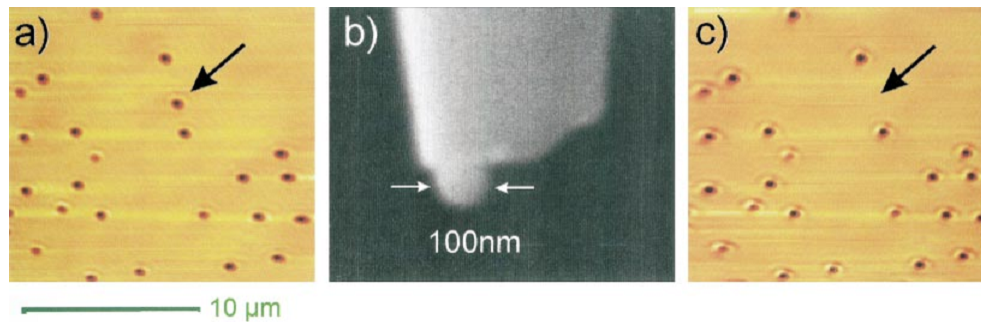


FIGURE 3.17: Collage d'une nanoparticule d'or de 100 nm au bout d'une fibre étirée. (a) Les particules d'or sont déposées sur un substrat par spin-coating de façon bien les disperser. La flèche noire montre nanoparticule choisie pour le collage, (b) résultat du collage, après approche de la fibre en utilisant une régulation de type shear force, (c) la particule choisie n'est effectivement plus sur le substrat. La sonde ainsi créée peut fonctionner comme un SNOM en mode shear force. Tirée de [123].

Sqalli et al. [124] ont aussi fixé une nanoparticule en bout de SNOM et ont vérifié la présence de la particule en étudiant l'évolution du signal optique en fonction de la polarisation du champ excitateur. Dans le cas où la pointe est seule, l'effet de pointe prime et l'angle d'incidence influe énormément sur le signal optique. Dans le cas où la particule est présente, le signal reste quasiment constant avec la polarisation.

Le signal de pointe exaltée par l'exaltation de champ à la surface d'objets sondés par cette pointe

L'article de Jäger [125] propose d'utiliser la photoluminescence (principe présenté dans la partie 3.4.1) exaltée d'une pointe d'or qui balaye une structure plasmonique constituées de 7 nano-disques couplés (un heptamère). Cet heptamère est excité par un faisceau laser focalisé à 633 nm avec une polarisation soit radiale soit azimutale. Le schéma de principe est présenté en figure 3.18.

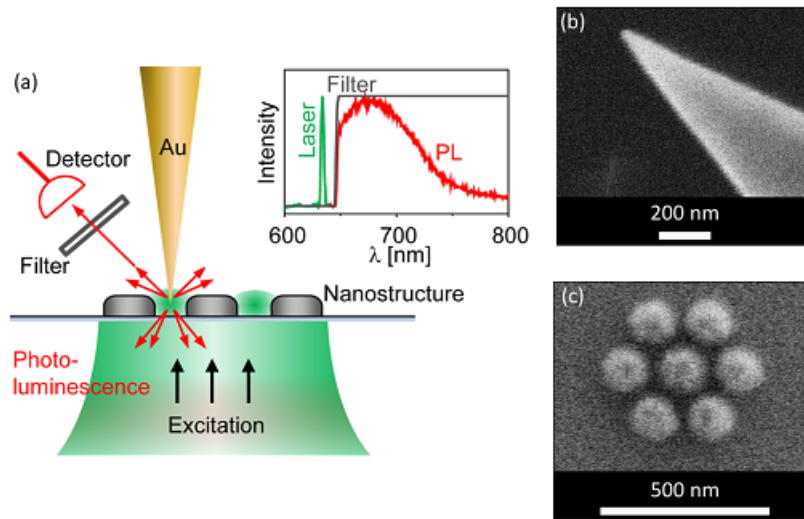


FIGURE 3.18: (a) Configuration expérimentale de l'article de Jäger et al. : suite à l'excitation optique de l'heptamère avec un faisceau laser à 633 nm focalisé, les exaltations de champ à la surface de l'heptamère exaltent la luminescence de la pointe d'or située à proximité immédiate, (b) image MEB de la pointe (courbure d'environ 10 nm), (c) image MEB de l'heptamère. Figures tirées de [125].

La pointe d'or est excitée par le transfert d'énergie entre la structure plasmonique excitée et l'apex de la pointe (voir figure 3.19). Le processus de photoluminescence de métaux étant intrinsèquement peu efficace (efficacité quantique de 10^{-10} pour l'or massif et de 10^{-3} pour l'or à l'échelle nanométrique [126]), la pointe l'exalte et des détails de 25 nm sont imagés.

L'heptamère est constitué de plots en aluminium qui est un élément que ne luminesce pas quand il est excité dans le visible. Ainsi, il est certain qu'il s'agit bien de la luminescence de la pointe qui permet l'imagerie des structures.

Utilisation de modes couplés

Des architectures en bout de pointe un plus recherchées peuvent aussi être trouvées dans la littérature (voir figure 3.20). Au lieu d'une seule nanoparticule, plusieurs nanosphères de diamètres différents et s'interpénétrant sont empilées par ordre décroissant de taille. La géométrie est choisie de telle sorte que les charges se déplacent vers la sphère de plus petit diamètre. Le couplage entre les sphères et l'exaltation de champ qui en résulte dépend du rapport entre le diamètre d'une sphère et celui de la sphère adjacente. Des simulations numériques ont été réalisées sur de tels objets (Kappeler [127], voir figure 3.20a) montrant une exaltation de champ de 265 (au lieu de 12,5 pour une sphère seule). Des études expérimentales ont été menées avec de telles sondes où un trimère de nanosphères (Hoppener [128], voir figure 3.20b) est attaché en bout de pointe. Une

3.3. OPTIMISATION DE POINTE POUR LES SPECTROSCOPIES EXALTÉES 103

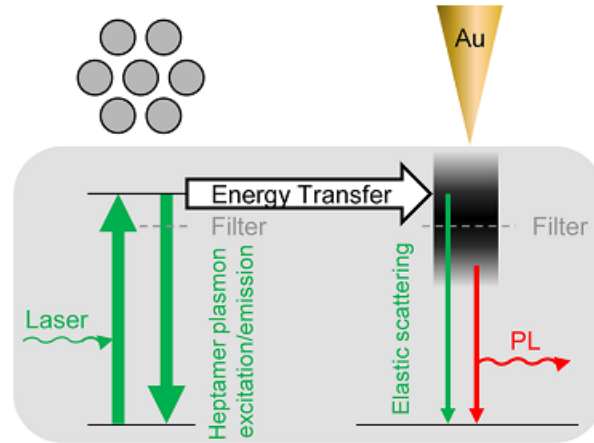
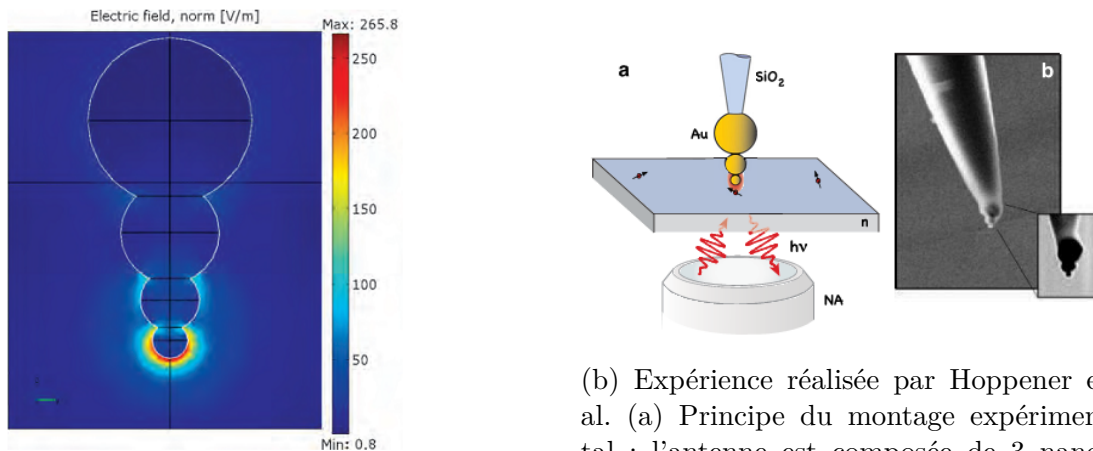


FIGURE 3.19: Mécanisme d'excitation de la pointe. Une fois la structure plasmonique excitée, elle peut se desexciter ou bien transférer son énergie à la pointe. Le signal de la pointe peut être une simple diffusion élastique (filtrée) ou bien peut provenir d'un processus de luminescence. Figure tirée de [125].

exaltation de champ de 40 (< 265 obtenu en simulation, mais la structure est quelque peu différente) est déterminée à partir du signal mesuré sur des fluorophores avec une grande efficacité quantique.



(a) Simulation numérique d'une antenne constituée de 4 nanoparticules s'interpénétrant. Simulation réalisée sur Comsol (calculs par éléments finis).

(b) Expérience réalisée par Hoppener et al. (a) Principe du montage expérimental : l'antenne est composée de 3 nanoparticules de tailles décroissantes près d'un échantillon de fluorophore (Nile Blue). (b) image MEB d'une sonde avec l'antenne accrochée en bout.

FIGURE 3.20: Sonde composée de nanoparticules d'or de tailles décroissantes donnant une exaltation en bout de la plus petite des sphères.

La pointe peut ne pas être excitée au niveau de son apex mais plutôt au niveau d'un réseau gravé sur le corps de la pointe. Ainsi, le mode de plasmon se couple à la pointe et est focalisé en bout de pointe : il s'agit du phénomène de compression adiabatique. Le champ est localisé à l'extrémité de la pointe ce qui en fait un nano-émetteur 100 fois plus intense que si l'apex était illuminée directement. A l'apex, la longueur d'onde plasmon et la vitesse de groupe tendent vers 0 (pour les pointes infiniment fines).

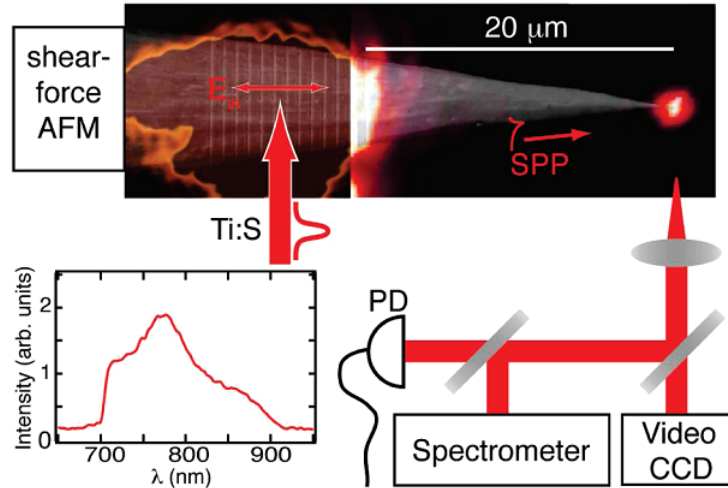


FIGURE 3.21: Superposition d'une image MEB d'une pointe avec le signal optique, obtenue en focalisant un laser (spectre présenté dans la figure) sur un réseau gravé sur le corps de la pointe. Le réseau permet le couplage de la lumière et les plasmons se propagent le long du corps de la pointe jusqu'à l'apex où une forte exaltation de champ est observée. Le signal au bout de pointe est collecté pour être envoyé vers une caméra CCD et vers une mesure d'intensité (voie PD) ou pour une analyse spectrale (voie Spectrometer). Tiré de [129].

Un article récent du groupe de Meixner [130] reprend le principe d'un réseau gravé sur le corps de la pointe et indique que des résonances de type Fabry-Pérot s'établissent sur le corps de la pointe.

La géométrie en forme de nœud papillon est aussi une structure qui présente un grand intérêt. Les travaux de thèse de Matthieu Mivelle [131] ont étudié théoriquement et expérimentalement un nœud papillon creusé par FIB (*Focused Ion Beam*) au bout d'une pointe SNOM (voir figure 3.22).

Le champ électromagnétique fort, généré au centre de la structure quand la polarisation est dans l'axe du gap permet par exemple de manipuler des particules en les piégeant dans le gap [116].

A la place d'un nœud papillon, il est aussi possible de profiter de l'exaltation de champ entre deux nano-disques gravées par FIB pour la détection de molécules à l'état de

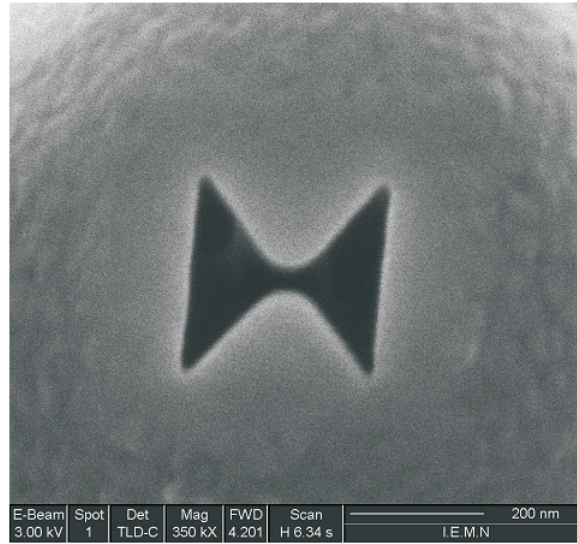


FIGURE 3.22: Image MEB d'une structure nœud papillon creusée en bout de pointe par FIB. Extraite de [131].

trace [132].

Comme le montre l'annexe 1, les pointes obtenues par attaque électrochimique donnent accès à des apices de pointe de dimension nanométrique mais la reproductibilité n'est pas très bonne. Notamment, les paramètres géométriques comme le rayon de courbure, l'angle au sommet et la forme du corps de pointe varient d'une pointe à une autre. Ces différences de géométrie sont susceptibles de modifier les propriétés d'exaltation des effets d'antenne présentés ci-dessus. De plus, pour le cas particulier d'une pointe métallique, les effets plasmoniques se combinent à l'effet de pointe. Les champs obtenus ne se limitent pas au mode de résonance dipolaire, les modes d'ordres supérieurs doivent aussi être pris en compte. Il n'est plus évident de savoir quelle est la contribution de chaque effet à l'exaltation de champ. Afin de pouvoir mieux faire la part des choses, nous avons choisi dans une première étape de considérer des nanofils à la place des pointes.

3.3.2 Complexité de l'objet " pointe " : approximation par un nanofil métallique

Dans la littérature, l'étude d'exaltation en bout de pointe est caractérisée par le biais de simulations numériques. Afin de minimiser le temps de calcul, il n'est pas rare que la structure de pointe considérée soit symétrique. Il arrive aussi que la pointe soit assimilée à une nanosphère dont le rayon correspond au rayon de courbure de la pointe. La géométrie des nanofils permet de se rapprocher de la forme d'une pointe et est un

bon compromis entre l'étude complexe de pointes et l'approximation un peu simpliste d'une pointe par une nanosphère. Un nanofil peut être vu comme une nanosphère étirée dans une dimension, ce qui en fait un nano-objet à géométrie anisotropique possédant des propriétés optiques intéressantes et se rapprochant davantage de la géométrie d'une pointe.

Origines de l'exaltation de champ à la surface de nanofils d'or

Les nanofils d'or ont été choisis aussi pour les effets d'antenne qui peuvent advenir à la surface de ces fils. En effet, les effets d'exaltation à la surface des nanofils et à la surface de pointes sont similaires. 3 effets d'exaltation sont dénombrables :

- les résonances plasmoniques localisées. L'avantage d'utiliser des nanofils permet d'ajuster la résonance longitudinale du fil en jouant sur le rapport d'aspect du nanofil (voir partie 3.3.3),
- pour des nanofils plus longs (plutôt micrométriques), des résonances de plasmons propagatifs peuvent aussi servir à l'exaltation de champ. Ces résonances sont assimilables à des résonances Fabry-Perot : des ondes stationnaires se propagent au sein du fil et se réfléchissent en bord de fil. Ces résonances permettent d'accéder à des ordres de résonance supérieurs selon la formule 3.19.

$$2L = m\lambda_{eff} = m \frac{\lambda_{exc}}{n_{eff}} \quad (3.19)$$

avec L la longueur du nanofil, m l'ordre de résonance considéré et λ_{exc} la longueur d'onde d'excitation optique (voir figure 3.23). Les pertes aux fréquences optiques font qu'il est nécessaire d'introduire le concept de longueur d'onde effective λ_{eff} directement lié à celui d'indice effectif n_{eff} prenant en compte l'environnement de ce nanofil,

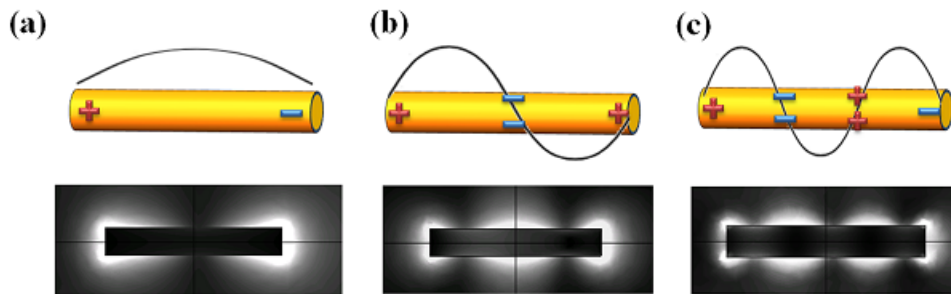


FIGURE 3.23: Représentation de l'ordre de résonance à la surface d'un fil d'or micro-nano. (a) cas $m = 1$, (b) cas $m = 2$, (c) cas $m = 3$. Extrait de [133].

- l'effet de pointe. Certains fils peuvent présenter des géométries en bout de fil ressemblant à des pointes (comme sur celui sur la figure 3.24),

Deux types de fils ont été considérés : des fils issus de chimie colloïdale et des fils fabriqués par lithographie électronique.

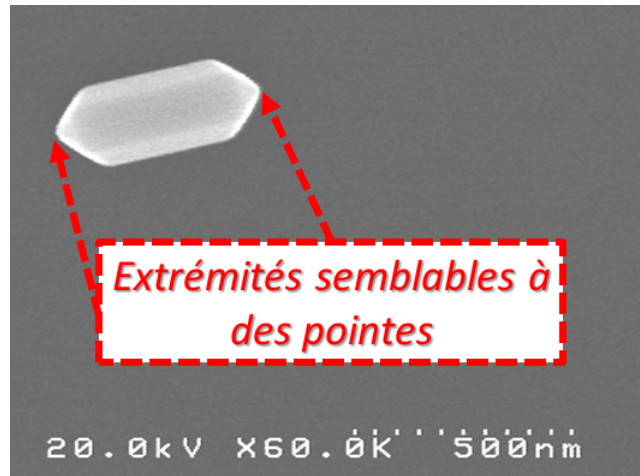


FIGURE 3.24: Exemple de nanofil présentant des extrémités qui peuvent être approximées par des pointes.

Nanofils synthétisés par chimie colloïdale

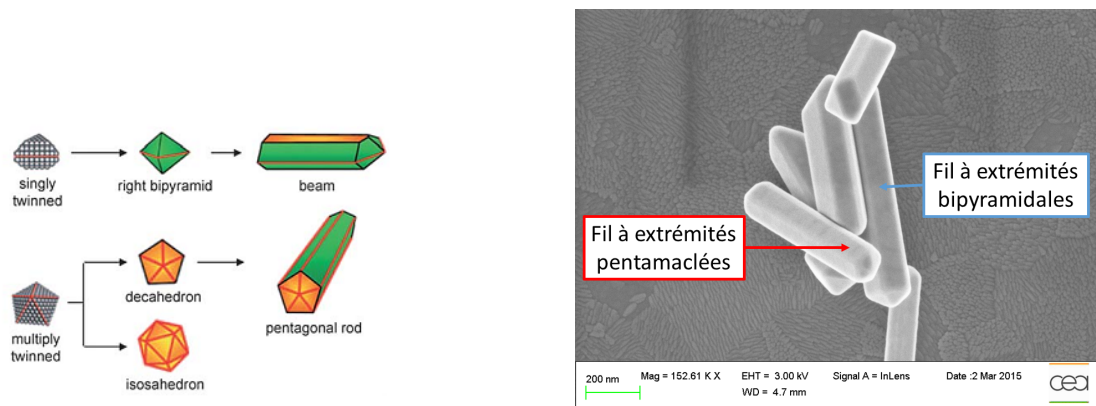
Les nanofils d'or dont il sera question dans cette partie sont des nanofils synthétisés par Sylvie Marguet, chercheur CNRS au CEA/NIMBE. La particularité de ces fils est la présence de faces cristallines à la surface du fil et plus particulièrement à ses extrémités.

Ces fils sont synthétisés par réduction de sels d'or, nucléation et croissance dans de l'eau. Selon la forme de la graine utilisée pour la croissance, le fil peut en plus adapter des géométries différentes : les extrémités sont soit bipyramidales soit pentamaclées (voir figure 3.25) [134] [135].

Des fils avec des extrémités pentamaclées ont également été synthétisés avec des graines bipyramidales.

Un protocole spécifique a été développé afin d'immobiliser les nanofils sur le substrat et éviter toute agglomération : un substrat de verre recouvert d'ITO (disponible commercialement) est d'abord rincé pour laisser une surface d'ITO propre. Cette surface d'ITO est fonctionnalisée sous irradiation UV-Ozone. L'effet de cette irradiation est connue pour former des groupements hydroxyyles (chargés négativement) à la surface de ce substrat permettant l'accrochage électrostatique des nanofils. Ceux-ci sont entourés de surfactant à la suite de la synthèse. Le surfactant est du cetyltriméthylammonium (CTAB), chargé positivement (voir figure 3.26).

La concentration des nanofils est choisie de telle sorte à en avoir moins de 1 par μm^2 : le spot ayant un waist d'environ $1 \mu\text{m}$, il est nécessaire d'espacer les nanofils d'au moins la taille du spot laser afin de sonder un nanofil unique. Une goutte de solution avec la bonne concentration est déposée sur une lamelle d'ITO/verre fonctionnalisée. Après séchage de la goutte de solution, l'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer les nanofils qui ne se seraient pas accrochés ainsi



(a) Obtention de nanofils de géométries différentes selon la graine utilisée. Tiré de [134].

(b) Image MEB de nanofils d'or synthétisés par chimie colloïdale. L'extrémité du fil pentamaclé présente davantage de faces.

FIGURE 3.25: Les fils présentent des géométries différentes selon la graine utilisée pour la croissance.

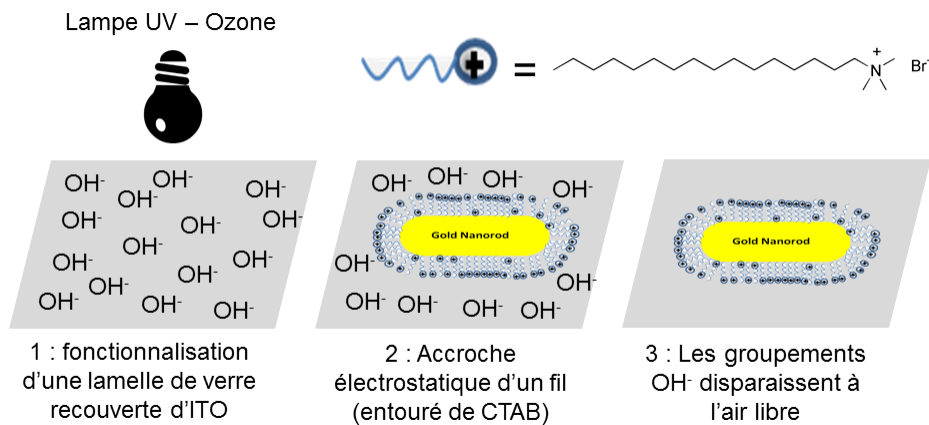
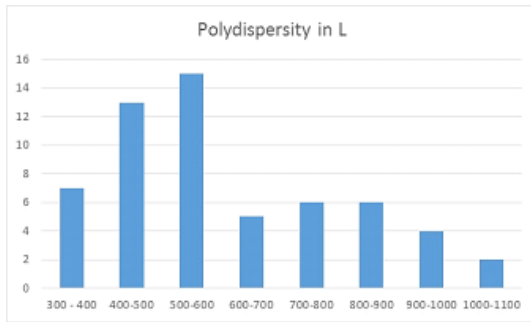


FIGURE 3.26: Étapes pour déposer des nanofils entourés de CTAB sur un substrat d'ITO (fonctionnalisé par rayonnement UV - Ozone).

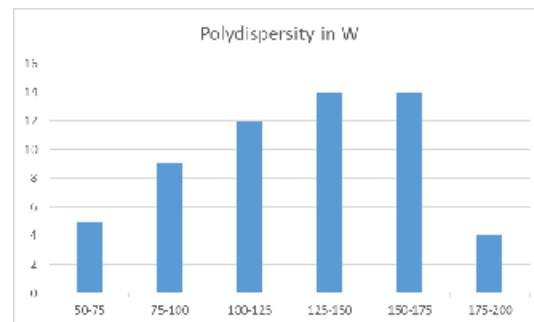
que le CTAB en excès. Les images MEB de ces fils montrent une grande polydispersité avec des longueurs variant entre une centaine de nanomètres et un micromètre, et des largeurs variant entre 50 et 200 nm (voir respectivement figures 3.27a et 3.27b).

Une étude avec un MEB possédant une très bonne résolution a aussi permis de déterminer la population de nanofils dans la solution, 80% étaient bipyramidaux et 20% étaient pentamaclés (mesures effectuées par Sylvie Marguet).

L'or cristallise dans un système cubique faces centrées (fcc), quel que soit la forme du bout de fil. Xiao et al. [134] ont répertorié les différentes façons qu'ont les fils de



(a) Représentation de la polydispersité en longueur (L) des nanofils utilisés.



(b) Représentation de la polydispersité en largeur (W) des nanofils utilisés.

FIGURE 3.27: Représentation de la polydispersité des nanofils. Ces histogrammes sont obtenus sur un total de 58 fils dont la longueur et la largeur ont été mesurées au MEB.

crystalliser (applicable à l'or, l'argent, le palladium). Il est intéressant de noter que les faces cristallines de l'or ne sont pas les mêmes selon la forme de la section du fil. Pour cette référence, on distingue notamment :

- pour les fils bipyramidaux : les plans $\{1\ 0\ 0\}$ pour les extrémités et les plans $\{1\ 0\ 0\}$ et les plans $\{1\ 1\ 1\}$ pour le corps,
- pour les fils pentamaclés : les plans $\{1\ 1\ 1\}$ pour les extrémités et les plans $\{1\ 0\ 0\}$ pour le corps.

Les plans $\{1\ 0\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 1\}$ sont représentés respectivement en vert et en orange sur la figure 3.25a. Sur les images MEB, les fils pentamaclés se distinguent des fils bipyramidaux par l'existence d'une face supplémentaire (figure 3.28).

Les fils pentamaclés ont l'air plus pointus que les fils bipyramidaux. En mesurant l'angle entre une face du corps et une face de l'extrémité, on trouve en moyenne un angle plus grand pour les fils pentamaclés que pour les fils bipyramidaux (135° contre 125°), ce qui confirme cette observation.

Le bout des fils pentamaclés est formé de 5 triangles identiques ayant un sommet commun. Pour une structure sans défaut, l'angle à ce sommet commun est de $70,53^\circ$, laissant un angle de $7,35^\circ$ sans or (dans le cas des fils bipyramidaux, les 4 triangles sont aussi identiques et il n'y a pas de « vide »). En pratique, ce vide est comblé par des défauts de la structure ou bien des contraintes mécaniques [136].

Des images TEM tirées de la littérature montrent que les triangles en bout peuvent ne pas être identiques (figure 3.30).

Il est donc primordial de caractériser au MEB chaque fil avant toute mesure optique. Afin d'être certain d'étudier optiquement le même fil, les nanofils sont localisés en utilisant une grille faite par lithographie électronique (par Jérémie Béal de l'UT de Troyes). Chaque case élémentaire est un carré de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ et est uniquement identifiable par l'association d'une lettre correspondant à une colonne et d'un chiffre

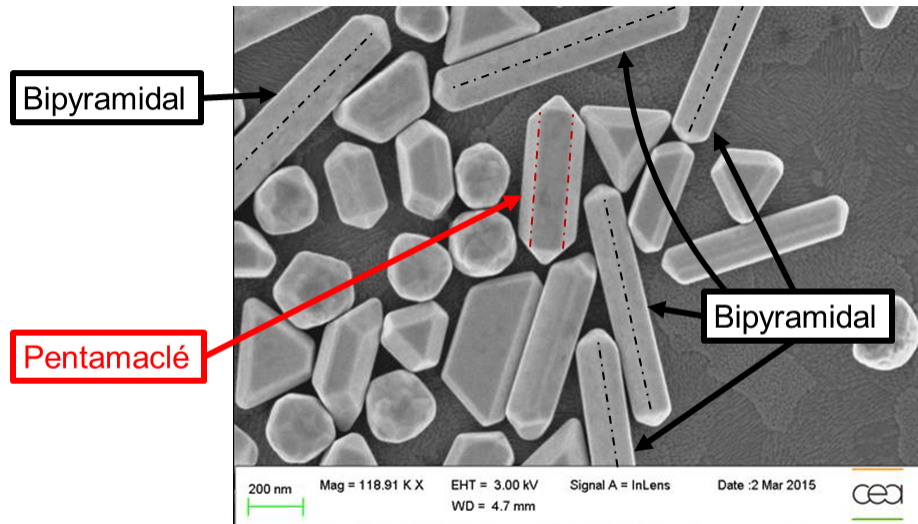


FIGURE 3.28: Image MEB présentant des fils bipyramidaux et un fil pentamaclé. Les arêtes ont été repassées par des traits et pointillés. Image enregistrée par Sylvie Marguet.

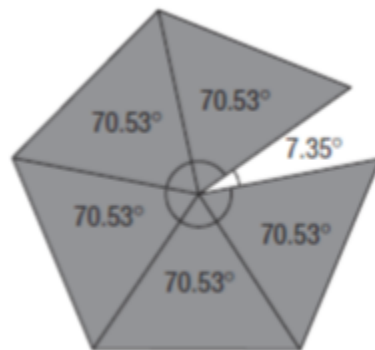


FIGURE 3.29: Vue de haut (pointe vers le lecteur) d'une extrémité pentamaclée parfaite. L'angle du sommet commun aux cinq triangles est de $70,53^\circ$. Il reste $7,35^\circ$ à remplir (comblés par des défauts ou par de contraintes mécaniques). D'après [136].

correspondant à une ligne précise (voir figure 3.31).

Il est ainsi possible de déduire la longueur (L) et la largeur du fil (W). La hauteur (H) sera déduite de mesures AFM. La forme du nanofil ainsi que la forme de sa section peuvent influencer sur la propagation du plasmon : la référence [138] montre des fils à section étoilée avec une extrémité pointue qui possède des résonances différentes par rapport à une géométrie de fil " classique ".

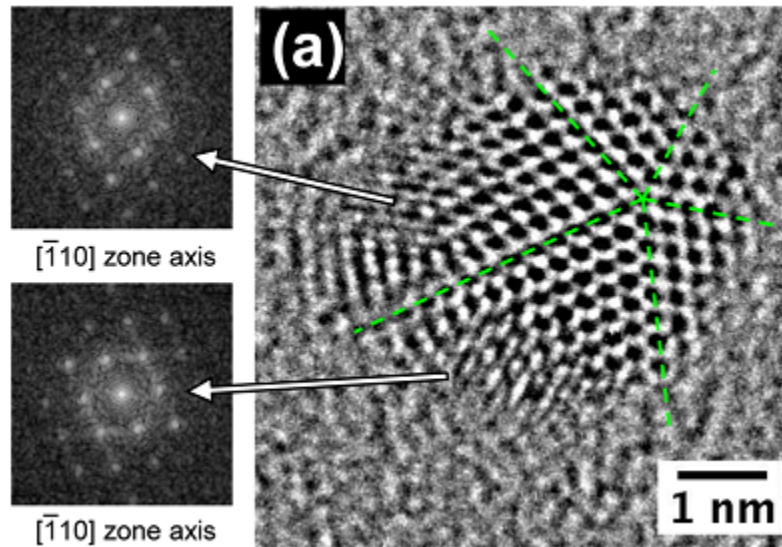


FIGURE 3.30: Image TEM d'une graine pentamaclée. Elle montre des faces qui n'ont pas la même taille mais qui présentent des orientations appartenant à la même famille de plans (vérifié par transformée de Fourier). D'après [137].

Nanofils fabriqués par lithographie électronique

Ces fils sont fabriqués par lithographie électronique par Sergeï Kostcheev de l'UT de Troyes. Une couche d'accroche de chrome de deux nanomètres est déposée sur un substrat de verre recouvert d'ITO et des fils d'or sont déposés à la surface. Le masque utilisé présente un motif de façon à ce que les fils soient disposés en rosace (figure 3.32). Cette géométrie permettra de déterminer plus facilement l'effet de la polarisation incidente de l'excitation laser sur le signal optique.

La particularité de ces échantillons est la reproductibilité des nanofils (même géométrie) mise à part leur rugosité de surface, conséquence directe du procédé de fabrication.

3.3.3 Propriétés optiques des nanofils d'or

L'or est un matériau qui a des maxima d'absorption dans le visible ou le proche infrarouge ce qui rend son excitation pour des applications plasmoniques possible par des sources laser. La particularité des nanofils est leur forme anisotrope qui lui confère des propriétés optiques bien particulières. Ces nano-objets sont caractérisés par leur rapport d'aspect défini comme étant le rapport entre la longueur de son grand axe et la longueur de son petit axe. Avec les nanofils, deux résonances plasmoniques sont possibles selon que le champ électrique soit polarisé selon la longueur (résonance longitudinale) ou la largeur du nanofil (résonance transverse) (voir figure 3.33).

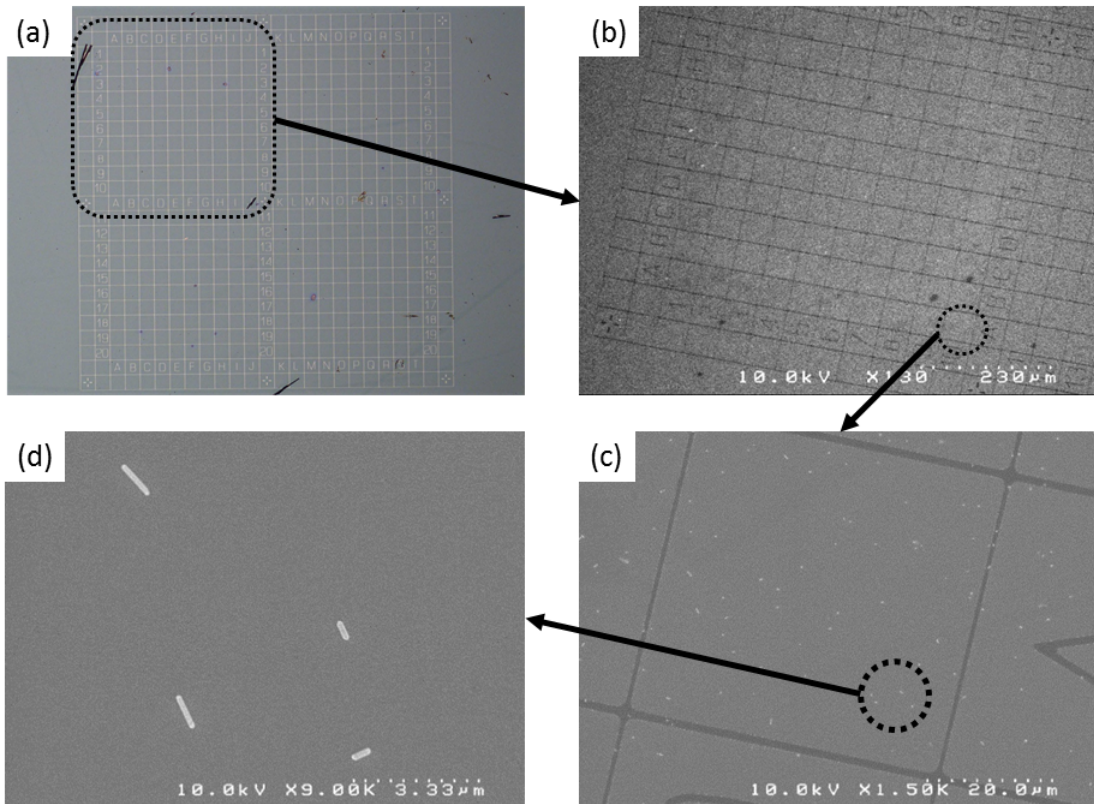
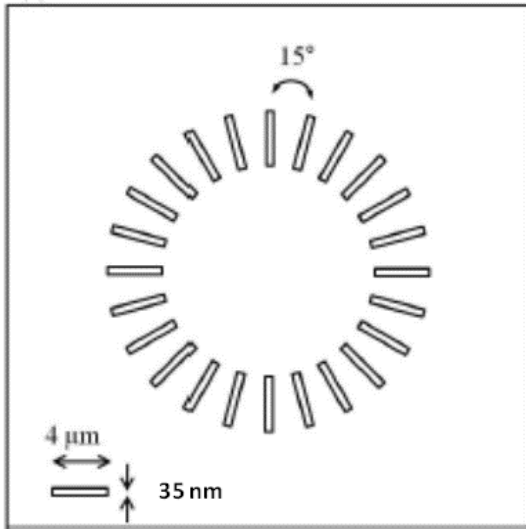


FIGURE 3.31: Utilisation d'une grille lithographiée pour repérer des nanostructures. (a) Vue générale de la grille au microscope optique. (b) Image MEB de la partie encadrée en pointillés. (c) Zoom sur la case " A10 ". (d) Repérage de structures dans la case " A10 ".

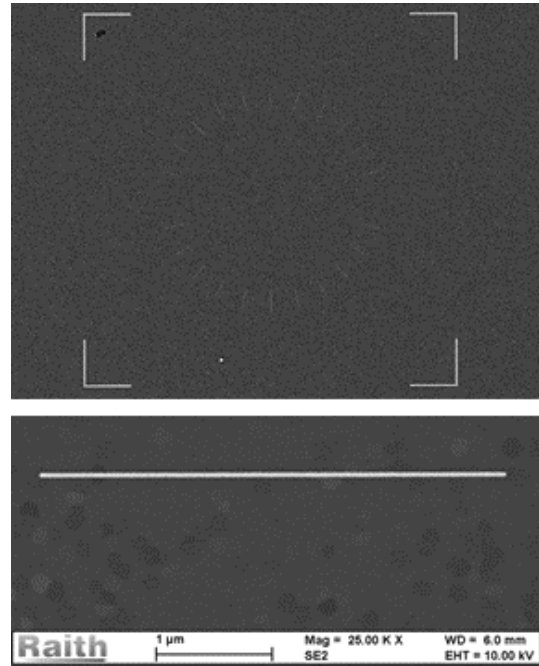
Ces résonances sont ajustables en changeant le rapport d'aspect du nanofil. La résonance transverse ne varie que très peu avec le rapport d'aspect tandis que la longueur d'onde de résonance longitudinale varie fortement avec le rapport d'aspect (voir figure 3.34). La forme des nanofils influe donc énormément sur les résonances. Elles se retrouvent analytiquement en adaptant la théorie de Mie pour les fils en ajoutant un paramètre de forme e directement lié au rapport d'aspect. Il s'agit de la théorie de Gans [139].

La figure 3.34 montre une variation affine de la longueur d'onde d'absorption λ_{max} avec le rapport d'aspect R que ce soit pour la résonance transversale ou bien pour la résonance longitudinale. Pour la résonance longitudinale, Huang et al. [141] proposent l'équation de droite suivante : $\lambda_{max} = 95R + 420$.

L'environnement dans lequel les nano-objets sont plongés influe aussi sur les réso-



(a) Schéma de l'échantillon de nanofils d'or. Les fils ont une longueur de $4 \mu\text{m}$, une largeur de 35 nm . La hauteur est donnée pour 30 nm mais est finalement variable à cause des rugosités de surface.



(b) Images MEB de l'échantillon : (haut) rosace entière, (bas) zoom sur un fil.

FIGURE 3.32: Echantillon de nanofils lithographié utilisé.

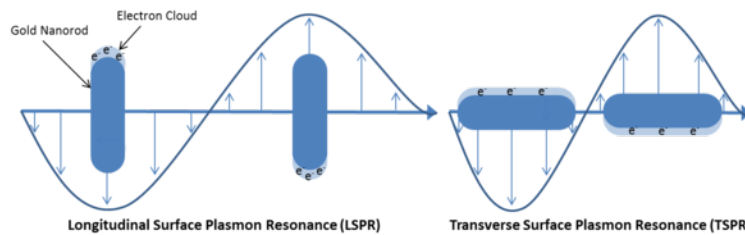


FIGURE 3.33: Résonances plasmons à la surface d'un nanofil : résonance transverse et résonance longitudinale. D'après le site de nanohybrid.net.

nances plasmons. Le formalisme de Maxwell-Garnett est repris dans le sens où un indice effectif est défini, prenant en compte la nature du nano-objet et de son environnement (voir figure 3.35).

Comparativement aux nanosphères, les nanofils possèdent un amortissement du plasmon plus faible (figure 3.36) conduisant à une exaltation de champ plus importante.

Des facteurs d'exaltation immenses sont prédits par les simulations numériques pouvant aller jusqu'à 4000 en intensité pour les nanofils [114] contre 36 en intensité pour une sphère [144].

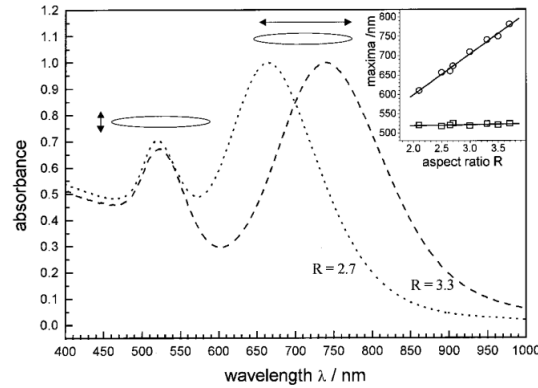


FIGURE 3.34: Spectre d'absorption de deux nanofils de rapport d'aspect différent : 2,7 (en pointillés) et 3,3 (en tirets). Deux pics correspondant aux résonances transverse (dans le vert) et longitudinale (dans le proche infrarouge) sont remarquables. Insert : variation des résonances transverse (carrés) et longitudinale (cercles). La résonance transverse ne varie finalement que très peu avec le rapport d'aspect du nanofil, contrairement à la résonance longitudinale qui est fortement décalée vers le rouge quand le rapport d'aspect est augmenté. Tiré de [140].

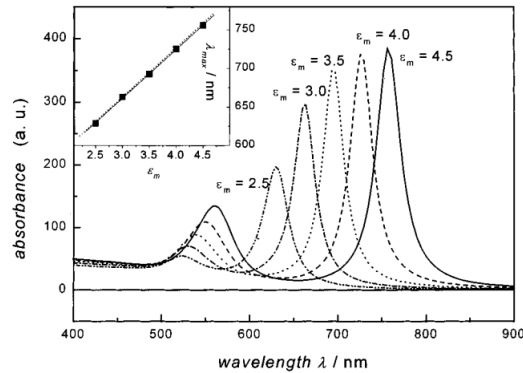


FIGURE 3.35: Spectre d'absorption d'un nanofil de rapport d'aspect 3,3 avec des milieux environnants de constante diélectrique variable ϵ_m . Insert : variation de la résonance longitudinale en fonction de ϵ_m . La résonance évolue linéairement avec ϵ_m . Tiré de [142].

3.4 Caractérisation locale d'exaltation de champ

Les nanofils possèdent des propriétés optiques très intéressantes vues à la partie précédente. La relaxation de ces processus plasmoniques va nous permettre de caractériser optiquement les exaltations de champ à la surface de ces nanofils.

Dans le cadre de ma thèse, les éventuels effets d'antenne à la surface du nano-objet sont sondés par voie optique mais des exemples dans la littérature montrent que la structure plasmonique peut aussi être excitée électriquement [145], [146].

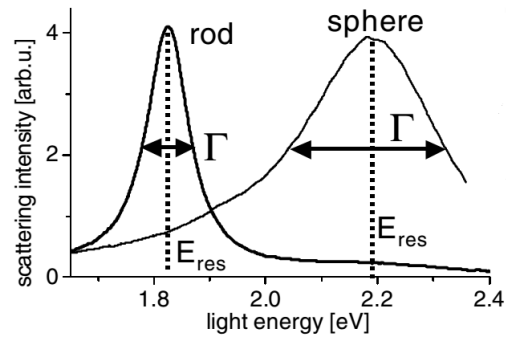


FIGURE 3.36: Comparaison de l'amortissement Γ du plasmon entre une nanosphère d'or de 60 nm et d'un nanofil d'or dans les mêmes conditions. L'amortissement est plus faible dans le cas d'un nanofil et la résonance est décalée vers le rouge. Tiré de [143].

3.4.1 La relaxation du plasmon

Une structure plasmonique excitée peut perdre son énergie sous forme radiative (à travers des processus de luminescence) ou bien sous forme non-radiative (pertes électroniques ou alors par pertes phononiques dans le réseau de la structure plasmonique) comme le représente la figure 3.37.

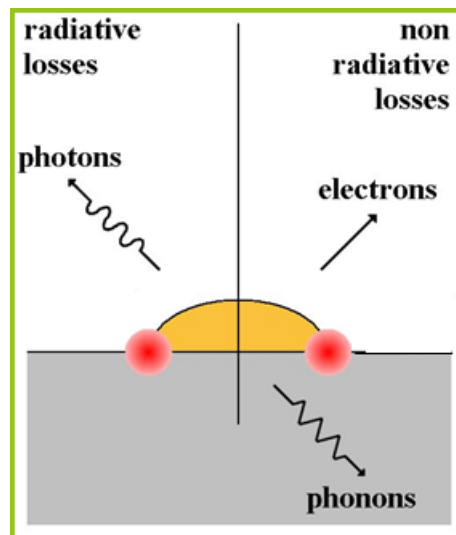


FIGURE 3.37: Différents mécanismes de la désexcitation d'une structure plasmonique : voie radiative (émission de photons) ou voie non-radiative (émission d'électrons ou diffusion de phonons dans la maille cristalline du matériau).

Dans le premier cas, il s'agit d'émission de photons suite à une relaxation radiative après une excitation optique de la structure plasmonique. Ces photons émis sont très dépendants des résonances plasmoniques des objets considérés. Dans le deuxième

cas, l'excitation optique d'un matériau conduit à l'émission d'électrons qui sont alors détectés. Afin de garantir un libre parcours des électrons suffisant pour pouvoir les détecter, les montages expérimentaux qui utilisent la photoémission d'électrons sont installés dans des bâtis qui doivent être sous un vide poussé. La plasmonique se prête particulièrement bien à ces techniques de photoémission d'électrons puisqu'elle repose sur l'oscillation collective d'électrons de surface qui sont photogénérés. L'extraction de ces électrons permet d'étudier les résonances plasmoniques, il s'agit du principe de la microscopie de photoémission d'électrons (PEEM pour *PhotoEmission Electron Microscopy*) (principe présenté en annexe C).

Cette relaxation non radiative peut aussi donner lieu à la création de paires électrons/trous, celles-ci pouvant alors se recombiner pour émettre des photons. Dans ce cas, la luminescence est très dépendante du métal étudié (via sa structure de bande, nous en reparlerons dans la suite de ce manuscrit). Ce sont ces derniers processus que j'ai principalement mis à profit pour caractériser les propriétés d'exaltation locale de champ de nanofils.

3.4.2 Caractérisation simultanée de nano-objets en topographie et en luminescence à deux photons

Le mode d'excitation que nous avons sélectionné est l'absorption à deux photons au moyen d'une excitation laser en mode pulsé (Tsunami Spectra Physics Inc.) délivrant un pulse de 100 fs avec une fréquence de répétition de 80 MHz et accordable dans la gamme 740 nm à 950 nm. Le faisceau laser est focalisé au moyen d'un objectif de microscope inversé (Olympus x100, NA = 1,3). Le montage expérimental sera présenté ci-dessous.

Dans cette partie, la photoluminescence est utilisée pour sonder les propriétés optiques des nanofils. À l'origine, ce processus est utilisé pour étudier la recombinaison des porteurs de charges dans des métaux ou des semi-conducteurs [147]. Dans la littérature, des études sur des films de métaux lisses et rugueux [148] ou bien sur des nanoparticules et des nanopointes [149] utilisant la luminescence à deux photons (TPL pour *Two-Photon Luminescence*) ont été menées. L'origine de la luminescence de l'or est encore d'aujourd'hui l'objet de nombreux débats. L'intensité de TPL évolue quadratiquement avec la puissance incidente et est particulièrement bien adaptée pour sonder les exaltations de champ électromagnétique car l'intensité de luminescence à deux photons est liée à la LDOS, comme l'a montré l'équipe de E. Dujardin [150]. Dans cet article, les auteurs montrent que la cartographie du signal TPL obtenue à la surface de nanoplates correspond à la convolution de l'EM-LDOS pour ces nanoplates par le faisceau laser d'excitation.

Afin de pouvoir corrélérer géométrie des objets et propriétés plasmoniques, un banc original a été mis en œuvre au laboratoire de façon à permettre l'acquisition *simultanée* de la topographie *et* des propriétés optiques sur une même zone. Le montage

expérimental comporte alors deux sondes :

- une première sonde qui constitue la pointe AFM (dont la résolution latérale est donnée par la finesse de la pointe, typiquement < 10 nm),
- une seconde sonde qui correspond au faisceau laser (dont la résolution est donnée par la taille du spot au point focal qui est à 300-400 nm, limitée par la limite de diffraction)

Ces deux sondes sont couplées sur un montage de microscope inversé comme le montre la figure 3.38. La particularité de notre système est qu'il comprend deux céramiques piézoélectriques (une sur le support de pointe et une autre sur la platine qui porte l'échantillon). Ainsi, la pointe AFM peut être balayée au-dessus d'un échantillon fixe et vice versa, l'échantillon peut être balayé en-dessous d'une pointe fixe. Il est aussi possible d'ajuster finement la position de la pointe par rapport à celle de l'échantillon et celle de l'échantillon par rapport à celle de la pointe.

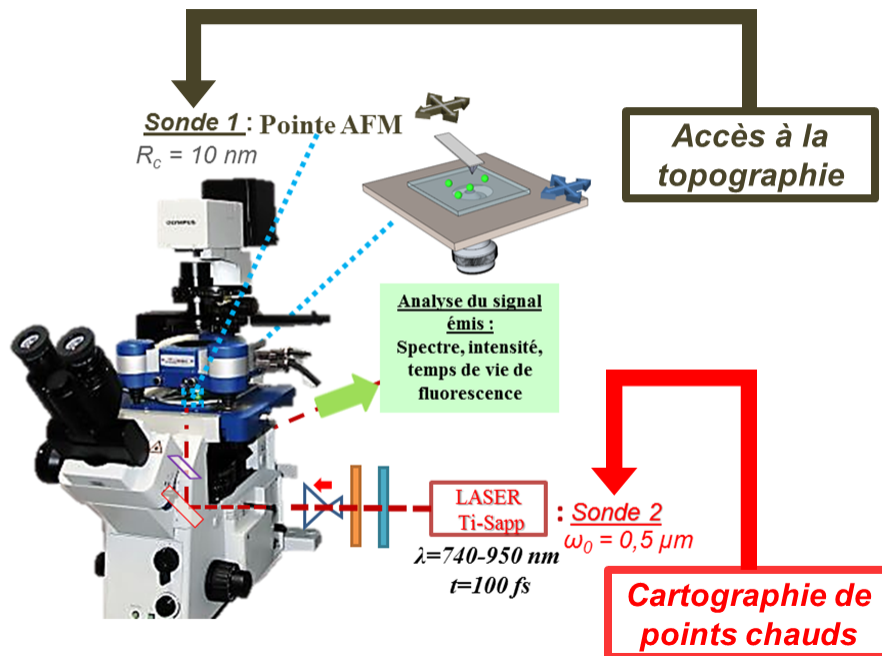


FIGURE 3.38: Couplage du laser femtoseconde avec la tête AFM (JPK NanoWizard III) à travers un microscope inversé (Olympus IX 71). 2 sondes sont mises en jeu : la pointe AFM (appelée " sonde 1 " dont la résolution est liée à la taille de l'apex de la pointe < 10 nm) et le spot du laser focalisé (désigné par " sonde 2 " dont la résolution est donnée par le waist du faisceau (300-400 nm)). L'objectif qui sert à l'excitation optique permet aussi la collection du signal de luminescence à deux photons.

Afin de corrélérer mesure topographique et mesure optique, il est nécessaire d'aligner ces deux sondes pour être certain de sonder la même zone. Pour cela, nous utilisons un

échantillon recouvert de nanobilles fluorescentes de latex déposées à partir d'une solution. Il se forme des craquelures bien caractéristiques au niveau du front de séchage, une fois le solvant évaporé, celles-ci sont facilement repérables par topographie et par mesure optique (comme montré sur la figure 3.39). En jouant sur la cellule piézoélectrique de la pointe, il est possible d'accéder à l'alignement pointe AFM - laser.

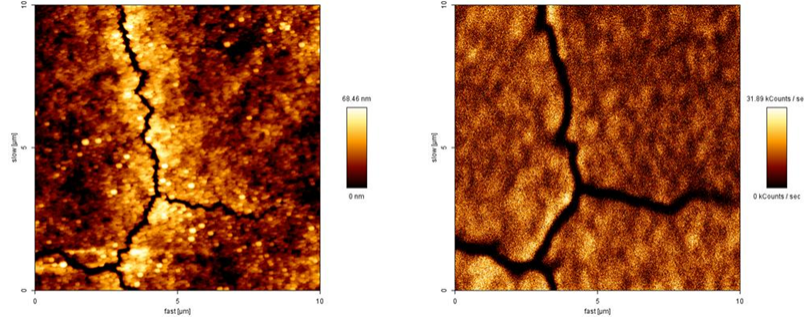


FIGURE 3.39: Utilisation de billes fluorescentes de 100 nm pour l'alignement pointe-laser. (gauche) Image en topographie de billes fluorescentes. (droite) Image corrélée en photon de l'émission de ces billes. On remarque des craquelures caractéristiques qui permettent de s'aligner facilement.

Le montage expérimental optique est assez similaire à celui du banc de *Nano-EFISHG* présenté au chapitre 2. Le réglage de la puissance et de la polarisation et son couplage au statif se font de manière analogue. Le faisceau pénètre dans le microscope et est réfléchi par un filtre dichroïque à 45° avant d'être focalisé par un objectif (X100 NA = 1,3). Le signal émis par l'échantillon est collecté par ce même objectif. La zone de détection est limitée : elle correspond au champ de vue de l'objectif et comprend la zone d'excitation. La fraction du signal collectée dépend fortement de l'ouverture numérique. Le signal est alors envoyé vers une chaîne de détection qui est composée de deux voies :

- la première voie est composée d'un CPM (*Channel plate multiplier*) fonctionnant en mode compteur de photons (Perkin Elmer MP-993-CL). Elle donne le nombre de photons détectés par seconde, intégré sur toutes les longueurs d'onde,
- la seconde voie est composée d'un spectromètre couplé à une caméra CCD (Andor DU401-BR-DD) pour une étude de la répartition spectrale du signal détecté.

L'excitation laser est filtrée en amont des détecteurs par des filtres dichroïques internes au statif et par des filtres supplémentaires (SemRock Razor Edge 785, Stopline 785 and 808, FF735 and FF-01-750).

Des études de TPL sur des nano-objets ont été menées par Horneber et al. [151] et une attention particulière pour les nanofils se manifeste dans la littérature [152], [153], [154], [155], [156] (pour ne citer qu'eux), pour leurs propriétés optiques intéressantes présentées précédemment. Nos études apportent en plus la corrélation de ce signal TPL d'un nanofil unique avec la morphologie de ce même nanofil. Au-delà de l'influence de la géométrie des fils,

nous avons essayé d'identifier les différentes origines possibles des effets d'exaltation de champ. Nous avons enfin essayé d'approfondir l'influence de la cristallinité des nanofils sur le signal optique émis, d'où le choix d'utiliser soit des fils colloïdaux, soit des fils lithographiés.

3.4.3 Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils synthétisés par chimie colloïdale

La figure 3.40 montre ce qui peut être typiquement obtenu quelque soit le type de fil considéré, avec le montage présenté en figure 3.38. Ces images ont été enregistrées simultanément en balayant le nanofil immobilisé sur le substrat après avoir aligné la pointe AFM et le spot laser, ces deux éléments restant fixes durant la mesure. La polarisation incidente est parallèle à l'axe du nanofil et la puissance incidente moyenne est environ d' 1 mW . La puissance utilisée est volontairement forte pour donner lieu à un signal TPL aisément détectable (nous n'avons pas constaté de détérioration du fil durant la durée des tests). Il a été vérifié que la présence de la pointe n'a pas d'influence sur le signal obtenu par TPL : en enregistrant une image en rétractant la pointe et en ne balayant seulement l'échantillon, la même cartographie TPL est globalement obtenue par rapport à celle obtenue avec la pointe. On observe systématiquement une petite baisse de l'intensité des points chauds car la pointe peut rediffuser le signal lumineux.

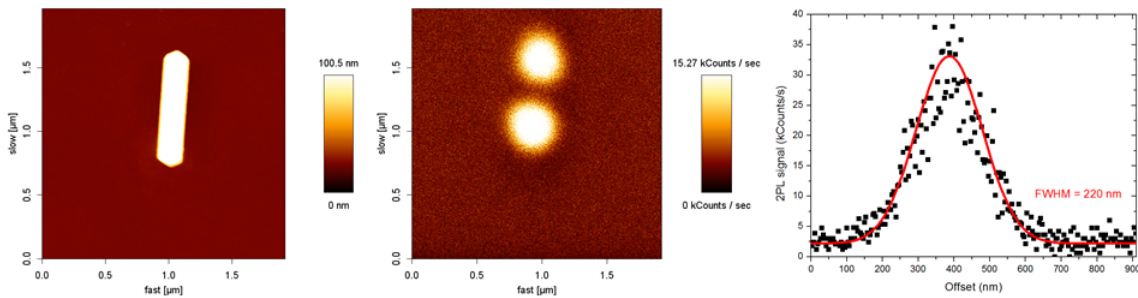


FIGURE 3.40: (Gauche) Etude d'un nanofil issu de chimie colloïdale ($L = 930\text{ nm}$, $W = 220\text{ nm}$, $H = 140\text{ nm}$) : mesure topographique (AFM en mode intermittent) corrélée avec (Centre) cartographie du signal de luminescence à deux photons obtenue en balayant le nanofil. Le nanofil est excité à 790 nm avec une polarisation dans l'axe du fil et une puissance incidente moyenne de 1 mW . Temps d'intégration par pixel : $3,35\text{ ms}$. (Droite) Coupe en signal au niveau de l'un des points chauds observé à l'extrémité du nanofil. La courbe peut être fittée par une gaussienne qui a une largeur totale à mi-hauteur $\text{FWHM} = 220\text{ nm}$, en bon accord avec le waist du laser d'excitation $\omega_0 = 0,3\text{ }\mu\text{m}$ (dépendance quadratique de la TPL)

Deux spots de signal de luminescence peuvent être clairement observés aux extré-

mités du nanofil. En corrélant la position de ces spots avec l'image en topographie, nous pouvons affirmer que ces points chauds proviennent des extrémités des fils. Ces mesures sont confirmées par Wissert et al. [156] qui observent aussi des spots TPL en bout de fils. La résolution optique qu'il est possible d'obtenir est directement limitée par le waist du spot laser. La figure 3.41 montre l'effet de la polarisation du faisceau incident sur le signal optique. En tournant la polarisation du faisceau dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanofil, les points chauds s'éteignent : l'intensité du signal de luminescence à deux photons devient quasiment uniforme le long du nanofil avec une intensité sur le corps du fil qui vaut $1/5$ de celle observée en présence des points chauds.

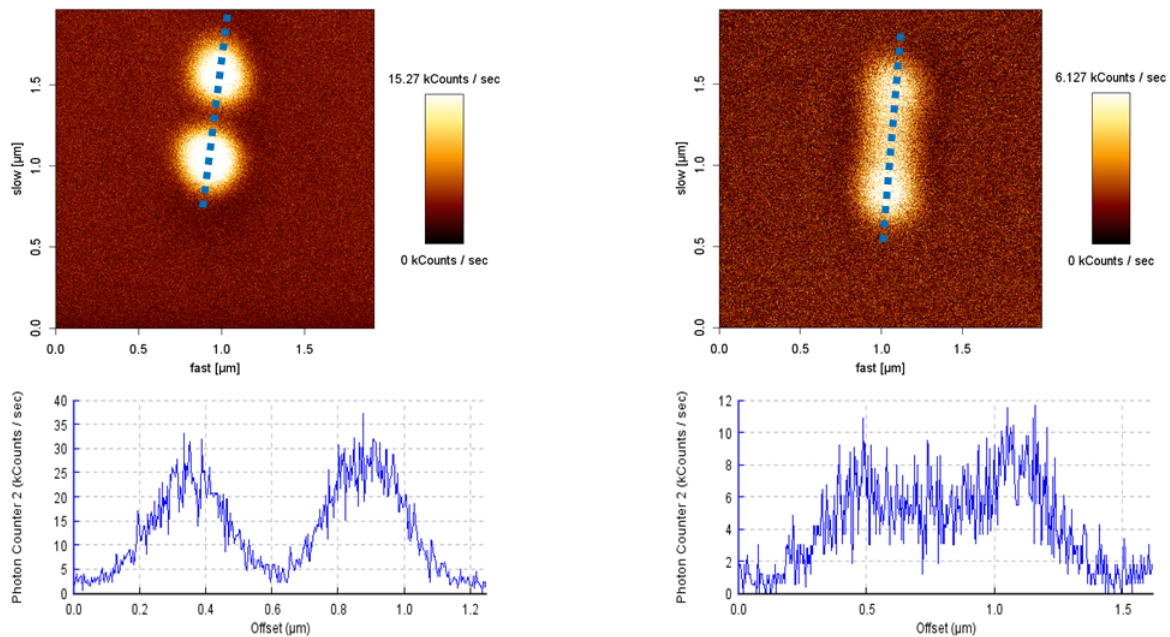


FIGURE 3.41: Cartographie du signal de luminescence du nanofil associé à la coupe de signal suivant les pointillés bleus dans le cas d'une polarisation dans l'axe du nanofil (Gauche) et dans le cas d'une polarisation dans l'axe perpendiculaire au nanofil (Droite). Temps d'intégration par pixel = 3,35 ms.

L'intensité de luminescence à deux photons est donc dépendante de la polarisation, comme on l'attendrait d'un effet de pointe (voir paragraphe 3.2.1) ou d'un effet de résonance de type Fabry-Perot. A titre complémentaire, une étude en longueur d'onde sur le point chaud a aussi été menée. Une série de spectres a été enregistrée (au moyen du spectromètre et de la caméra CDD de la figure 3.38) au niveau de l'un des points chauds et en faisant varier la longueur d'onde du faisceau incident.

La figure 3.42 présente l'évolution du signal TPL en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour ce fil, un maximum de signal TPL est trouvé pour une excitation à

790 nm. La dépendance en longueur d'onde du signal TPL semble finalement indiquer que l'exaltation de champ est due à des résonances plasmoniques plutôt qu'à un effet de pointe (ce dernier étant assez peu dépendant de la longueur d'onde du laser incident).

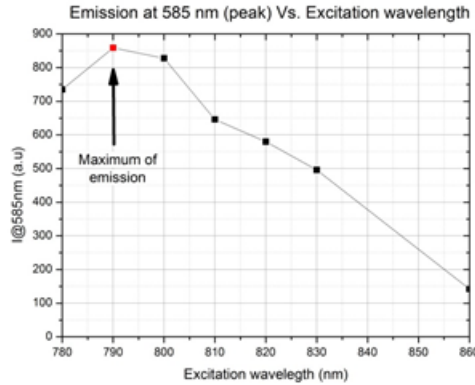


FIGURE 3.42: Évolution du signal TPL en fonction de la longueur d'onde incidente du laser d'excitation avec la polarisation du champ dans l'axe du fil. Un maximum est observé pour $\lambda_{exc} = 790 \text{ nm}$.

Comme dit précédemment, la synthèse par chimie colloïdale donne deux types de fils - bipyramidaux et pentamaclés - qui possèdent des extrémités plus ou moins pointues. Toutefois, quel que soit le nanofil considéré, l'intensité du point chaud montre toujours une nette dépendance avec la longueur d'onde incidente, ce qui privilégie encore une fois l'hypothèse que les points chauds ont une origine plasmonique (et non une origine liée à un effet géométrique). Par la suite, un exemple de dépendance en longueur d'onde du signal TPL sera présenté pour chaque type de fil.

Le fil étudié en figure 3.43 est un fil " bipyramidal ". L'étude de TPL en fonction de la longueur d'onde donne un maximum de TPL qui est atteint pour $\omega_{exc} = 800 \text{ nm}$, ce qui est en bon accord avec un mode Fabry-Perot d'ordre 3 si on considère l'équation (3.19) : $2L = m\lambda_{eff} = m\frac{\lambda_{exc}}{n_{eff}}$. On trouve ainsi un indice effectif $n_{eff} = 1,32$ en bon accord avec l'indice effectif attendu d'un fil de cette épaisseur (modèle de Novotny [18]).

La résolution avec ce montage optique est néanmoins insuffisante (lié au waist du faisceau laser et au champ de vue de l'objectif pour la collection du signal) pour observer directement des ordres supérieurs à $m = 2$.

Cet ordre 3 peut par contre être observé sans difficulté en profitant de l'excellente résolution qu'offre le PEEM (voir figure 3.44) sur un fil semblable ($L = 915 \text{ nm}$, $W = 95 \text{ nm}$, également bipyramidal) assez proche de celui étudié sur le banc de luminescence à deux photons.

Le fil étudié en figure 3.45 présente une géométrie de fil pentamaclé. De la même manière, une étude en longueur d'onde du signal de TPL est menée sur ce fil. La

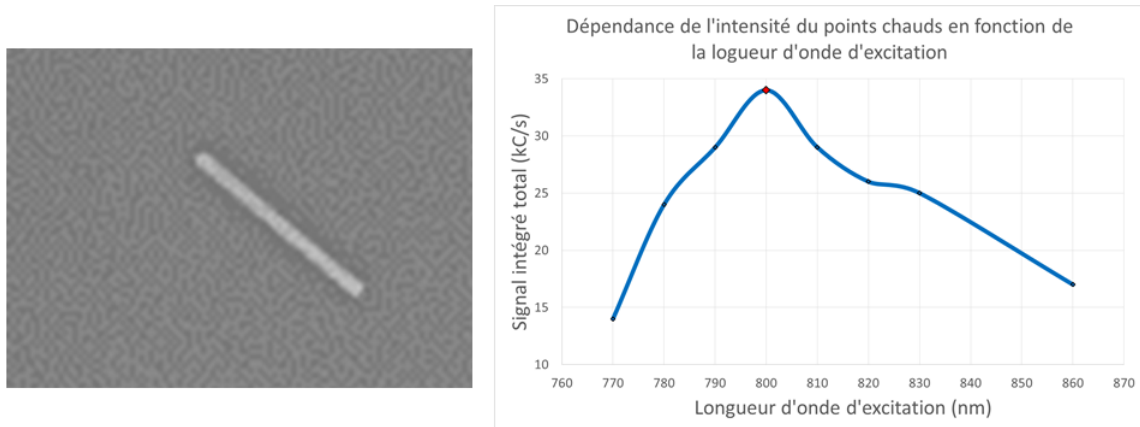


FIGURE 3.43: Fil bipyramidal considéré pour l'étude en longueur d'onde ($L = 909$ nm, $W = 77$ nm). Le signal de luminescence enregistré par le CPM varie avec la longueur d'onde d'incidence et est maximal pour une excitation à 800 nm (point en rouge).

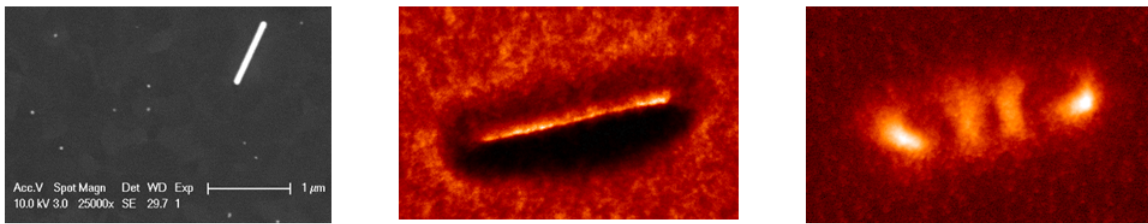


FIGURE 3.44: (Gauche) Fil considéré pour l'imagerie PEEM ($L = 915$ nm, $W = 95$ nm, semblable au fil étudié à la figure 3.43), (Centre) Image LEEM du fil, (Droite) Image PEEM du fil. On distingue bien le mode $m = 3$: deux spots en bout de fils qu'on pouvait déjà observer et comme le PEEM travaille avec une champ de vue large ($5 \mu\text{m}$, raffiné), on peut aussi voir les maxima de signal optique sur le corps du fil dus à la résonance Fabry-Perot. La résonance est atteinte pour $\omega_{exc} = 700$ nm avec un indice effectif associé de $n_{eff} = 1,15$. Toutes les expériences PEEM/LEEM ont été réalisées par Ludovic Douillard, CEA Saclay/SPEC.

variation du signal de TPL en fonction de la longueur d'onde incidente ne présente par contre pas qu'un seul pic de TPL mais plusieurs (avec un maximum à 800 nm).

Comme précédemment, ces résultats signent une origine plasmonique de l'exaltation de champ plutôt qu'une origine liée à l'effet de pointe, quel que soit le type fil colloïdal considéré. Des oscillations similaires à celles obtenues dans le cas du fil pentamaclé ont été précédemment observées dans le cas d'autres types de fils par spectroscopie de diffusion [89]. De manière générale, les fils pentamaclés sont systématiquement plus courts que les fils bipyramidaux. La longueur du fil influe aussi sur l'amortissement de ces oscillations : plus le fil est long, plus l'amplitude des oscillations s'atténue rapidement.

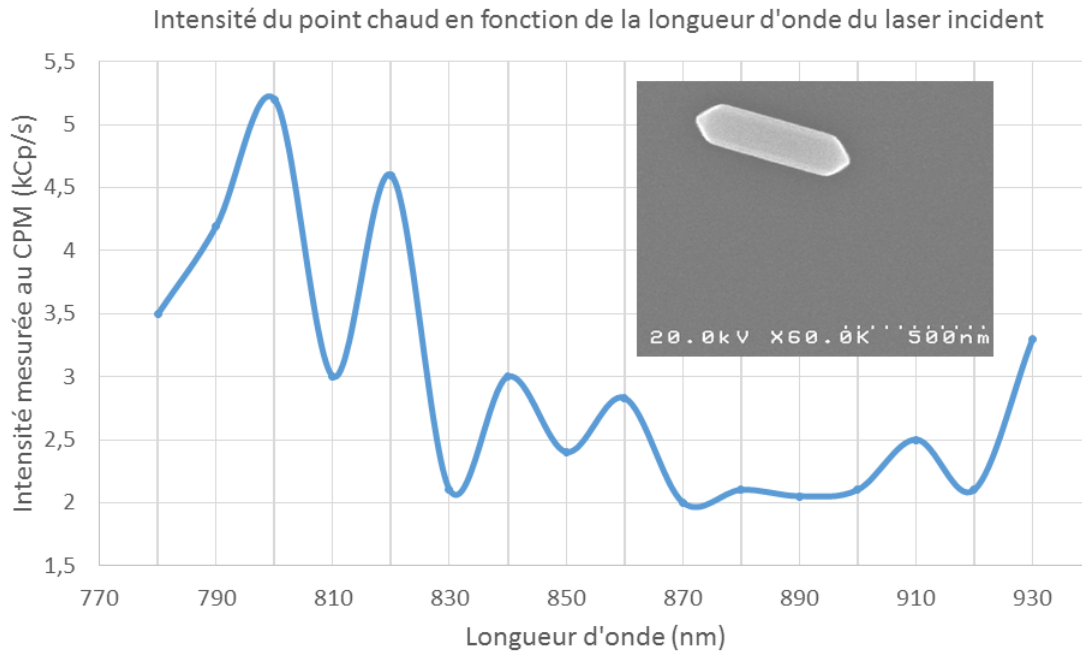


FIGURE 3.45: Évolution de l'intensité du point chaud en fonction de la longueur d'onde d'excitation du laser pour des longueurs d'onde variant de 780 nm à 930 nm avec la polarisation du champ dans l'axe du fil. Le fil pentamaclé considéré ($L = 580$ nm et $W = 160$ nm) est montré en insert. Contrairement au fil bipyramidal, l'évolution du signal du point chaud de ce fil ne présente pas un pic unique mais une série de pics dont l'amplitude s'atténue en augmentant la longueur d'onde d'excitation.

L'étude simultanée topographie / signal optique nous informe à la fois sur l'intensité du signal des points chauds et aussi sur le spectre au niveau de ces points chauds. Ces mesures sont toutefois limitées en terme de résolution, seules des mesures PEEM permettent d'affirmer que les résonances observées ne se limitent plus au mode dipolaire.

3.4.4 Études de l'exaltation de champ à la surface de nanofils fabriqués par lithographie électronique

Les fils fabriqués par lithographie électronique sont caractérisés par les mêmes techniques expérimentales. Une partie de l'échantillon des nanofils d'or fabriqués par lithographie électronique (échantillon présenté en figure 3.32) a été sondée par la pointe AFM et le faisceau laser. Les images obtenues sont présentées en figure 3.46.

Dans le cas où la polarisation est dans l'axe du fil, le signal de photons est plus fort sur le fil dans l'axe de cette polarisation et diminue pour les autres fils de la rosace. La figure 3.47 montre un zoom du fil horizontal entouré en pointillés bleus de la figure 3.46.

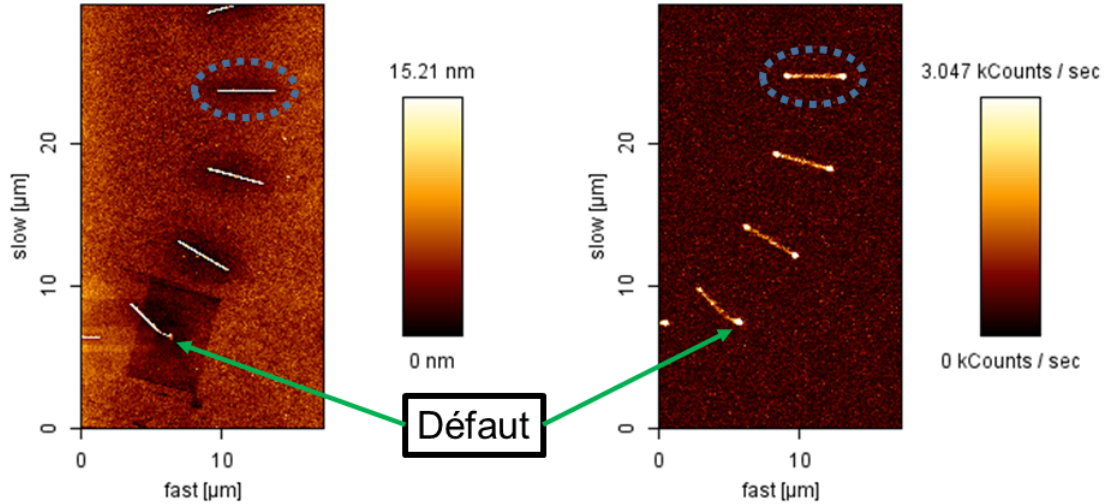


FIGURE 3.46: (gauche) Topographie d'une partie de la rosace de fils lithographiés enregistrée par scan AFM en mode intermittent, (droite) Cartographie simultanée du signal de luminescence à deux photons associée au scan de l'échantillon. L'alignement de la pointe avec le laser n'était pas parfait, un léger décalage entre les deux images subsiste. Un léger défaut au bout d'un fil observé par la topographie AFM se retrouve sur l'image en photons. Conditions expérimentales : l'objectif utilisé est le x100 (ON = 1,3), le faisceau laser a une longueur d'onde de 780 nm et est polarisé dans l'axe du fil horizontal (entouré en pointillés bleus) et la puissance incidente est de $500 \mu W$.

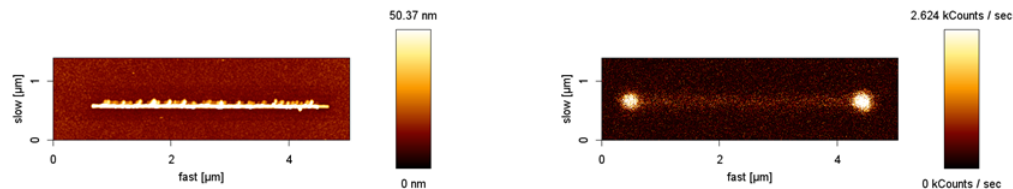


FIGURE 3.47: (gauche) Topographie d'un fil lithographié enregistrée par scan AFM en mode intermittent. Le fil a une rugosité moyenne de 10 nm, (droite) Cartographie du signal de luminescence à deux photons à la surface du fil. Là encore, les points chauds sont localisés à chaque extrémité du fil. Conditions expérimentales : l'objectif utilisé est le x100 (ON = 1,3), le faisceau laser a une longueur d'onde de 780 nm et est polarisé dans l'axe du fil et la puissance incidente est de $250 \mu W$.

Comme dans le cas des fils colloïdaux, on remarque deux spots intenses provenant de l'extrémité des fils qui s'atténuent fortement quand le fil est balayé par un faisceau polarisé dans l'axe perpendiculaire au fil. Dans ce dernier cas, le signal au bout du fil est alors comparable à celui sur le corps du fil.

On remarque que l'intensité du point chaud au niveau de l'extrémité droite du fil est un peu plus grande que celle de l'extrémité gauche. Lors des caractérisations d'exaltation de champ, la puissance du laser a induit un retraitement thermique (*thermal reshaping*) qui a permis de lisser la surface et de réduire localement la rugosité (au niveau de l'exposition laser d'excitation) du même côté où on observe un signal TPL légèrement plus élevé. La figure 3.48 présente une superposition de l'image topographique du fil lithographié présenté en figure 3.47 avec la coupe en hauteur le long de ce fil. L'extrémité sur laquelle le laser a été focalisé montre une hauteur de 35 nm contre une hauteur moyenne de 70 nm sur le reste du fil. La morphologie des extrémités (et de fait, le taux de réflexion du mode plasmon) semble avoir une importance, à la fois pour l'excitation du mode de plasmon et pour la collection du signal TPL.

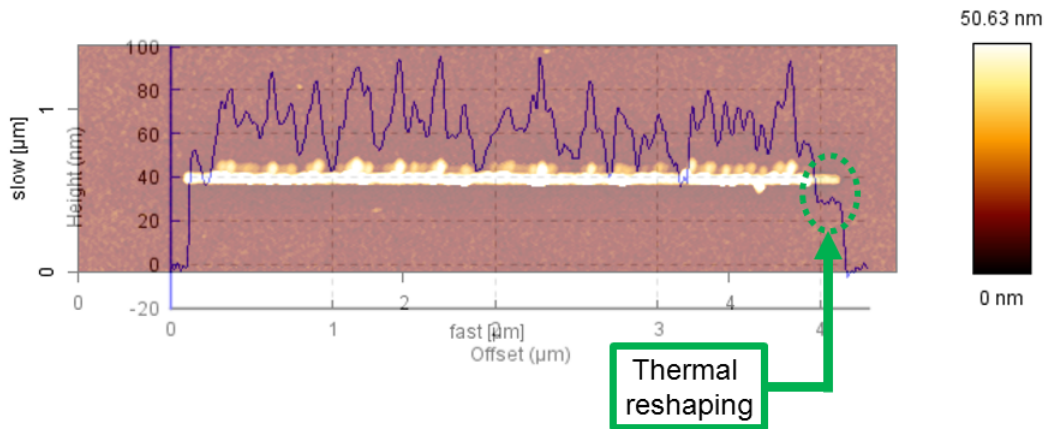


FIGURE 3.48: Superposition de la topographie du fil lithographié enregistrée avec l'AFM avec la coupe en hauteur le long de ce fil. L'extrémité droite montre localement une hauteur plus petite et une rugosité moins forte que sur le reste du fil. Ces changements d'état de surface ont été induits par une exposition au faisceau laser provoquant un retraitement thermique (ou *thermal reshaping*).

Les défauts de surface contribuent aussi fortement au signal de TPL et peuvent même générer des points chauds plus intenses que les effets plasmoniques en extrémités de fil. La figure 3.49 montre un exemple de défauts de surface sur un nanofil lithographié sondés à la fois par AFM et par TPL.

La figure 3.49 montre des spots TPL qui sont corrélés à la présence de défauts à la surface de ce fil. Ces effets liés notamment à la rugosité des objets viennent se superposer aux effets de type Fabry-Perot. Ces effets dus aux défauts ne doivent pas être confondus avec les effets d'interférences entre une onde incidente et un mode de plasmon, observés au PEEM et présentés en figure 3.50 [120].

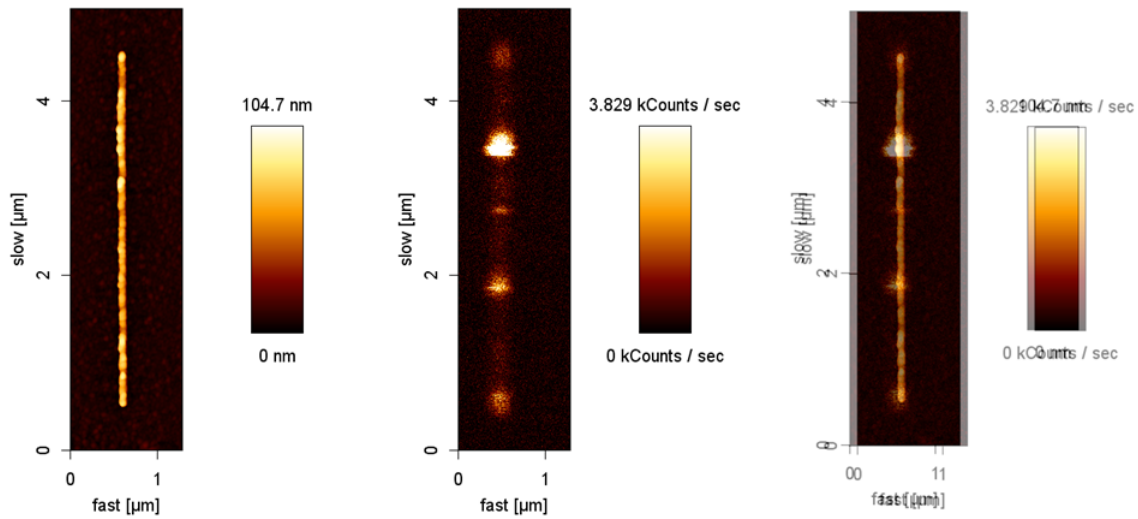


FIGURE 3.49: (gauche) Image topographie d'un nanofil d'or fabriqué par lithographie électronique, (milieu) cartographie du signal TPL correspondant à ce fil. Des points chauds intenses sont observés à la surface du fil, (droite) superposition des deux images pour corrélérer la position des points chauds avec celle des défauts de surface.

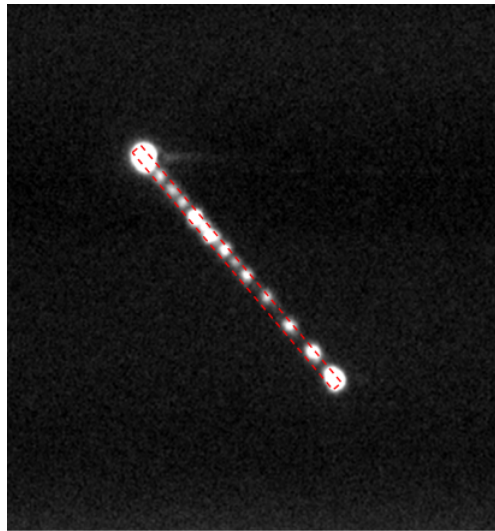


FIGURE 3.50: Image PEEM d'un fil d'or de $4 \mu m$ (représenté en pointillés) issu de lithographie électronique. Chaque point lumineux est un point chaud. Le plasmon se propage le long du fil (angle d'incidence 15° , $\omega_{exc} = 800 nm$, polarisation p, densité de puissance du laser $150 MW/cm^2$, le faisceau n'est pas focalisé et le fil est éclairé de manière uniforme) et se réfléchit aux extrémités. Image PEEM enregistrée par Ludovic Douillard, CEA Saclay/SPEC.

3.4.5 Bilan sur la cartographie des points chauds par TPL

D'après le formalisme théorique de la photoluminescence de surface métallique, l'intensité de luminescence à deux photons peut être approximativement donnée par Boyd et al. [148] et Chen et al. [157] :

$$I_{TPL} \propto f_{loc,\omega_{exc}}^2 f_{loc,\omega_{TPL}} I_{\omega_{exc}}^2 \quad (3.20)$$

où $f_{loc,\omega_{exc}}$ et $f_{loc,\omega_{TPL}}$ désignent les facteurs d'exaltation du champ local respectivement pour l'excitation à la fréquence fondamentale ω et pour les photons émis aux fréquences de luminescence à deux photons ω_{TPL} . Le facteur d'exaltation de champ provenant du nanofil peut alors être simplement déterminé par le rapport entre le signal au niveau d'un des points chauds avec la polarisation dans l'axe du nanofil I_{TPL}^{\parallel} (à résonance) et celui où la polarisation est perpendiculaire au fil I_{TPL}^{\perp} (hors résonance).

Donc, $f^2 = \left(\frac{I_{TPL}^{\parallel}}{I_{TPL}^{\perp}} \right)^2$.

Les fils issus de chimie colloïdale étant assez polydisperses, nous en avons testés un grand nombre. Sur un ensemble d'une dizaine de fils testés, nous avons mesuré des facteurs d'exaltation en intensité $f_{colloïdaux}^2$ s'étendant sur une gamme très large : $2 < f_{colloïdaux}^2 < 336$. En raffinant davantage ces résultats, nous avons observé que les fils pentamaclés semblaient donner une exaltation moins élevée par rapport aux fils bipyramidaux. Pour les fils bipyramidaux, l'exaltation obtenue $f_{bipyramidaux}^2$ est comprise entre $2 < f_{bipyramidaux}^2 < 336$ avec une moyenne $\langle f_{bipyramidaux}^2 \rangle$ autour de 100. Pour les fils pentamaclés, l'exaltation obtenue $f_{pentamaclés}^2$ est comprise entre 2, $5 < f_{pentamaclés}^2 < 18$ avec une moyenne $\langle f_{pentamaclés}^2 \rangle$ autour de 10.

Les fils issus de lithographie électronique sont davantage comparables les uns par rapport aux autres, leur facteur d'exaltation en intensité f_{litho}^2 s'étend sur une gamme beaucoup plus restreinte : $8 < f_{litho}^2 < 16$. Les facteurs d'exaltation des fils lithographiés sont compris dans la gamme des facteurs d'exaltation des fils colloïdaux pentamaclés. Il n'y a pas de différence majeure dans l'exaltation au niveau des points chauds observés (même si les longueurs de ces fils sont assez différentes) sur ces deux types d'objets alors que les fils colloïdaux bipyramidaux peuvent atteindre des facteurs d'exaltation bien supérieurs.

A titre de comparaison, des simulations numériques en FDTD (*Finite Difference Time Domain*) ont été menées par des collaborateurs de Loralite, G. Baethge et V. Parat (FDTD Solutions de Lumerical). Le fil n'est pas représenté en intégralité, seule une zone de 100 nm x 100 nm x 50 nm comprenant une extrémité du fil sur un substrat d'ITO est modélisée et un maillage conforme de 1 nm a été adopté. Le fil présenté en figure 3.51 présente une extrémité arrondie (rayon 17.5 nm), ainsi qu'une surface supérieure arrondie (rayon 5 nm) pour se rapprocher au plus près de la géométrie des fils lithographiés.

La modélisation de la figure 3.51 montre que le champ est confiné à la base du fil et que l'exaltation maximale en intensité atteint 25. Les résultats expérimentaux obtenus

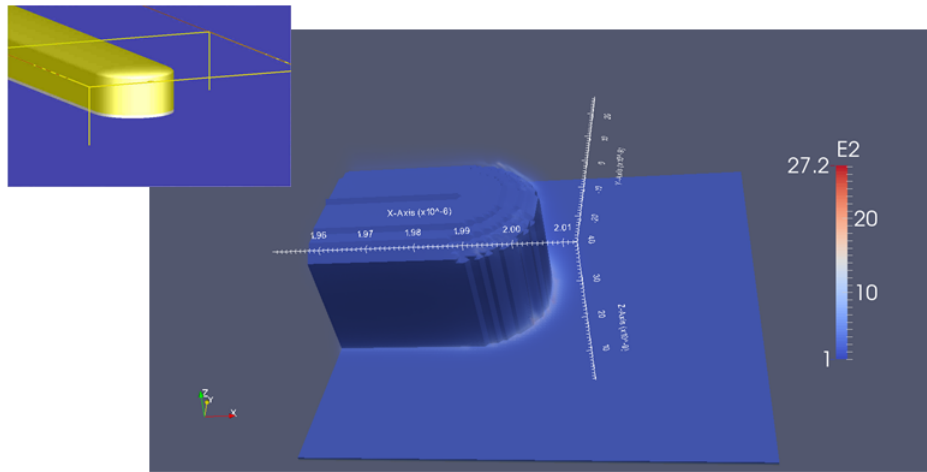


FIGURE 3.51: Simulation de l'exaltation de champ en bout d'un fil d'or. La structure est illuminée par une onde plane, d'incidence normale, polarisée dans leur axe de symétrie et à 800 nm. Cette même symétrie est utilisée afin de réduire le temps de calcul ainsi que la quantité de mémoire nécessaire. Modélisation réalisée par Grégory Baethge (Ingénieur de recherche chez Lovalite SAS).

sur les fils lithographiés sont en bon accord avec ces simulations.

Afin de comprendre cette disparité dans les valeurs d'exaltation selon les fils étudiés, nous avons également considéré les articles du groupe de Krenn ([88] et [89]) qui traitent de l'amortissement des résonances plasmons selon la cristallinité du nano-objet à la surface duquel ont lieu les effets d'exaltation. Les pertes sont dues à des effets Joule et peuvent être accentuées par des diffusions au niveau de rugosités et de défauts ou encore aux limites de domaines des faces cristallines. Les structures fabriquées par lithographie électronique présentent une rugosité moyenne de surface supérieure à celle des structures colloïdales et présentent par conséquent un multitude de limites de domaine. L'amortissement est donc plus élevé pour des structures lithographiées car les pertes y sont plus nombreuses lors de la propagation du plasmon. L'effet d'exaltation s'en retrouve amoindri, en bon accord avec nos résultats expérimentaux mais cela n'explique pas la différence entre les fils pentamaclés et les fils à section carrée.

Ditlbacher et al. [88] montrent que la propagation du plasmon (assimilable à une résonance Fabry-Perot) est soumis à davantage de pertes dans le cas de nanofils lithographiés que dans le cas de nanofils colloïdaux. Pour cela, le fil est éclairé par une lampe halogène en champ large par une configuration en réflexion totale. Le plasmon se couple au fil (au niveau de l'extrémité du fil notée " I ") et le spectre de diffusion de ce fil est enregistré à l'autre extrémité du fil (notée " D "). Cette mesure a été effectuée sur un fil issu de chimie colloïdale et un fil fabriqué par lithographie électronique de même dimension. Le principe expérimental ainsi que les résultats sont présentés en figure 3.52.

Les pics sur la figure 3.52 sont la signature d'une résonance de type Fabry-Perot

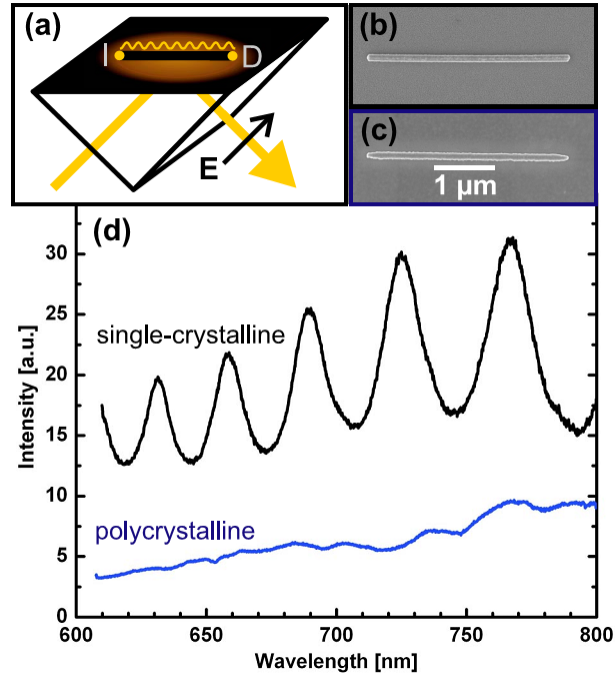


FIGURE 3.52: (a) Excitation d'un nanofil d'argent - soit monocristallin (image MEB (b)), soit polycristallin (image MEB (c)) - à travers un prisme en configuration de réflexion totale. Le plasmon se couple à l'extrémité " I " et un spectre de diffusion est enregistré en extrémité " D ". (d) Spectres de diffusion obtenus pour un fil monocristallin et pour un fil polycristallin de $3,3 \mu\text{m}$. D'après [88].

au sein du fil (on retrouve d'ailleurs des pics similaires sur la figure 3.45). Les pics ne sont quasiment pas distinguables dans le cas du fil polycristallin, ce qui montre expérimentalement l'existence de pertes plus élevées durant la propagation du plasmon pour le fil polycristallin.

Le substrat a aussi une incidence sur les pertes puisqu'il peut absorber de l'énergie lors de la propagation du plasmon. Kusar et al. [89] ont effectué les mêmes tests en faisant varier la longueur du fil et la nature du substrat (voir figure 3.53).

L'amplitude des pics dépend bien évidemment de la longueur du nanofil (si la propagation est plus longue dans le fil, les pertes sont plus élevées) mais aussi du substrat sur lequel sont posés ces fils.

Un quatrième paramètre peut influencer sur le facteur d'exaltation : la réflexion du mode plasmon aux extrémités. Celles-ci jouent le rôle de discontinuités qui réfléchissent partiellement le mode plasmon. Le facteur de réflexion $R(\omega)$ est noté :

$$R(\omega) = |R(\omega)| \exp[i\Phi_R(\omega)]$$

et dépend de la géométrie **exacte** des extrémités. La condition de résonance longitudi-

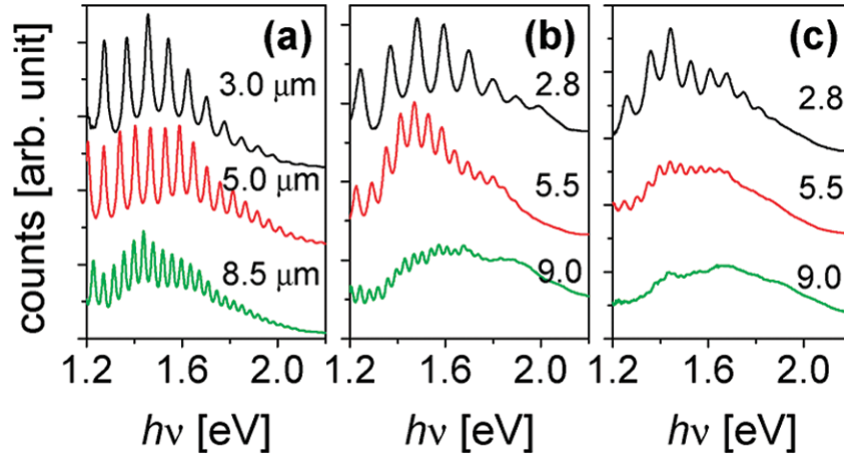


FIGURE 3.53: (a) Spectre de diffusion de nanofils monocristallins d'argent de longueurs variables sur un substrat de quartz. (b) Spectre de diffusion de nanofils polycristallins d'argent de longueurs variables sur un substrat de quartz. (c) Spectre de diffusion de nanofils polycristallins d'argent de longueurs variables sur un substrat de verre recouvert d'ITO. D'après [89].

nale peut être exprimée en considérant la phase accumulée sur un aller-retour dans le fil (voir équation (3.21) [90] et figure 3.54).

$$\beta(\omega)L_{res} + \Phi_R(\omega) = n\pi \quad (3.21)$$

avec $\beta(\omega)$, la partie réelle de la constante de propagation, L_{res} la longueur du fil pour laquelle il y a une résonance à la fréquence ω et n l'ordre de résonance considéré.

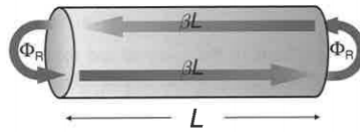


FIGURE 3.54: La résonance Fabry-Perot dépend grandement de la réflexion du mode plasmon aux extrémités du fil. D'après [90].

La morphologie des extrémités des fils est donc aussi un paramètre crucial dans la propagation du plasmon et donc pour l'exaltation de champ. L'exaltation de champ moyenne obtenue avec les nanofils pentamaclés est plus faible par rapport à celles des fils bipyramidaux, ce qui semblerait signifier que l'extrémité pentamaclée n'est pas (ou moins) propice à la propagation du plasmon. De plus, les extrémités varient d'un fil à l'autre (vérifié par les différentes images MEB enregistrées durant ce travail) et les deux extrémités d'un même fil peuvent même avoir une forme différente. Ce manque

de reproductibilité dans la synthèse des nanofils explique la large gamme de facteurs d'exaltation de champ pour les fils colloïdaux. Afin de mieux comprendre l'influence de la section des fils et de la forme de leurs extrémités, d'autres simulations FDTD sont actuellement en cours (réalisées par Vincent Parat, ingénieur de recherche chez Lovalite SAS), prenant en compte la forme particulière des extrémités des fils bipyramidaux et des fils pentamaclés. Le tableau 3.1 reprend les résultats obtenus sur les nanofils.

Nanofil	Colloïdaux		Lithographiés
	Pentamaclés	Bipyramidaux	
L (nm)	535 - 600	730 - 1065	4000
f^2	2,5 - 18	2 - 336	8 - 16

TABLE 3.1: Bilan sur l'exaltation en bout des nanofils.

Les fils pour lesquels l'exaltation de champ est la plus forte sont les fils colloïdaux à base carrée. La forme des extrémités semblent avoir une influence sur le signal collecté. Ces expériences mériteraient d'être poursuivies en considérant des fils de taille similaire et seront à comparer avec les simulations numériques en cours.

En terme d'intensité, on note donc déjà quelques différences notables en terme d'intensité selon le type de fil considéré. A titre complémentaire, une analyse spectrale des spots TPL est menée.

3.4.6 Analyse spectrale du signal TPL : effet de la cristallinité

Le spectre d'émission du nanofil est enregistré en se plaçant au niveau d'un des points chauds. Les spectres d'émission des fils étudiés en intensité dans la partie précédente (fil bipyramidal, fil pentamaclé et fil lithographié) sont comparés.

La figure 3.55 présente le spectre d'émission du fil bipyramidal pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation.

Lors de la mesure spectrale, du signal TPL ainsi qu'un signal de génération de seconde harmonique de surface (l'interface constitue une rupture de symétrie) sont détectés. Le rapport d'intensité des pics de SHG et de ceux de TPL serait lié à la taille du nanofil [158] et [159]. Pour des petits fils, l'absorption domine sur la diffusion et c'est le contraire pour les plus grands fils. Nous travaillons plutôt sur des fils de grandes tailles (entre 500 nm et 4 μm). Sur le spectre en figure 3.55, 2 zones sont donc remarquables :

- une première zone (entre $390 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) qui regroupe un ensemble de pics assez fins, correspondant à la génération de seconde harmonique de surface du nanofil (la position de ce pic pour chaque courbe correspond bien à $\lambda_{exc}/2$),

Spectre d'émission du fil bipyramidal (polarisation dans l'axe du fil)

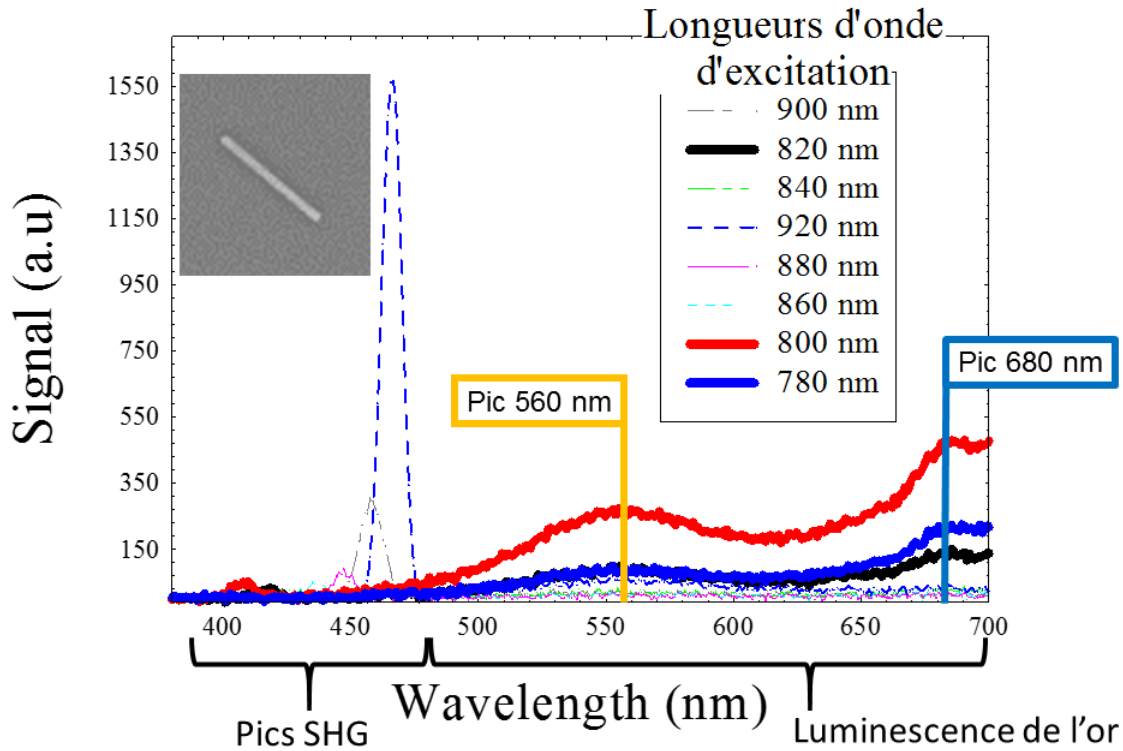


FIGURE 3.55: Spectre d'émission du fil bipyramidal présenté dans la partie précédente pour plusieurs longueurs d'onde incidente. On distingue des pics de SHG de surface en plus de la luminescence de l'or. Le spectre d'émission est coupé après 700 nm afin d'éliminer la contribution du laser d'excitation.

- une seconde zone (entre $450 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) qui regroupe une large bande de signal correspondant à la luminescence de l'or.

Dans le cas de ce fil, on note deux pics au niveau du spectre d'émission : un pic à 560 nm et un pic à 680 nm, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. L'origine de ces pics sera explicitée dans la suite de ce chapitre. Pour le moment, ces pics nous servent comme longueurs d'onde de repère : pour obtenir une représentation claire de l'évolution du signal TPL en fonction de la longueur d'onde d'excitation, on trace l'évolution du signal de TPL mesuré aux longueurs d'onde correspondant à ces deux pics en fonction de la longueur d'onde d'excitation (voir figure 3.56).

Concernant l'évolution du signal de SHG de surface, on remarque que le signal de SHG a une allure quadratique en fonction de la longueur d'onde incidente. Cette dépendance semble a priori décorrélée de la résonance des objets considérés. En effet, on remarque la même caractéristique du signal SHG sur un dépôt continu d'or d'épaisseur

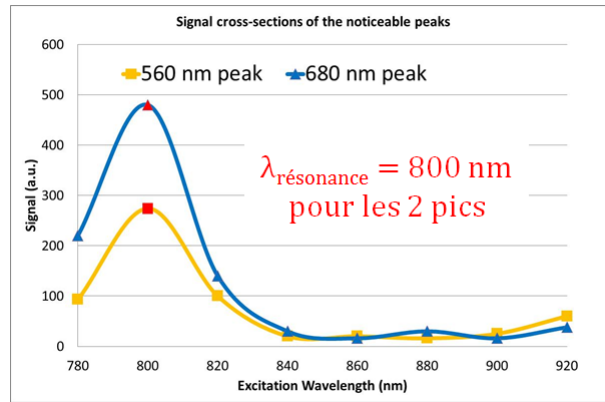


FIGURE 3.56: Évolution du signal TPL mesurée au spectromètre en fonction de la longueur d'onde incidente pour les longueurs d'onde 560 nm et 680 nm. Un maximum est observé pour $\lambda_{exc} = 800 \text{ nm}$ dans les deux cas. Il s'agit bien de la longueur d'onde de résonance qui a été trouvée en figure 3.43.

50 nm. Afin de s'affranchir des dépendances liées à la nature du métal ou au substrat, nous avons donc normalisé les valeurs des pics SHG mesurées sur les fils par les valeurs enregistrées dans le cas du film continu d'or : on retrouve un maximum de signal SHG en fonction de la longueur d'onde incidente correspondant à celui obtenu pour le signal TPL (à $\lambda_{exc} = 800 \text{ nm}$ pour le fil de la figure 3.43). Ces deux processus sont donc exaltés pour la même longueur d'onde de résonance.

Les mêmes mesures spectrales ont été réalisées pour le fil pentamaclé étudié en intensité de la figure 3.45. On observe 2 pics sur le spectre d'émission du fil compris dans la bande de luminescence de l'or (un pic à 590 nm et un pic à 660 nm). La figure 3.57 montre l'évolution de l'amplitude du signal TPL à ces pics en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

De même, on observe à la fois des pics correspondant à de la SHG de surface et des bandes larges qui correspondent à la luminescence de l'or. Comme dans le cas précédent, après renormalisation, l'évolution des pics SHG suit celle du signal TPL quand la longueur d'onde d'excitation est augmentée.

La figure 3.58 présente deux spectres : en rouge, celui d'un fil lithographié et en vert, celui d'un fil issu de chimie colloïdale (le fil bipyramidal, mais la comparaison aurait été toute aussi valable avec le fil pentamaclé).

Contrairement au cas des fils colloïdaux précédemment présentés, nous n'observons aucun pic remarquable pour les fils lithographiés, simplement un spectre assez large de TPL. Nous attribuons cette différence à la présence de faces cristallines dans le cas des fils issus de chimie colloïdale.

Le mécanisme de luminescence au sein d'une structure d'or est assez complexe, son

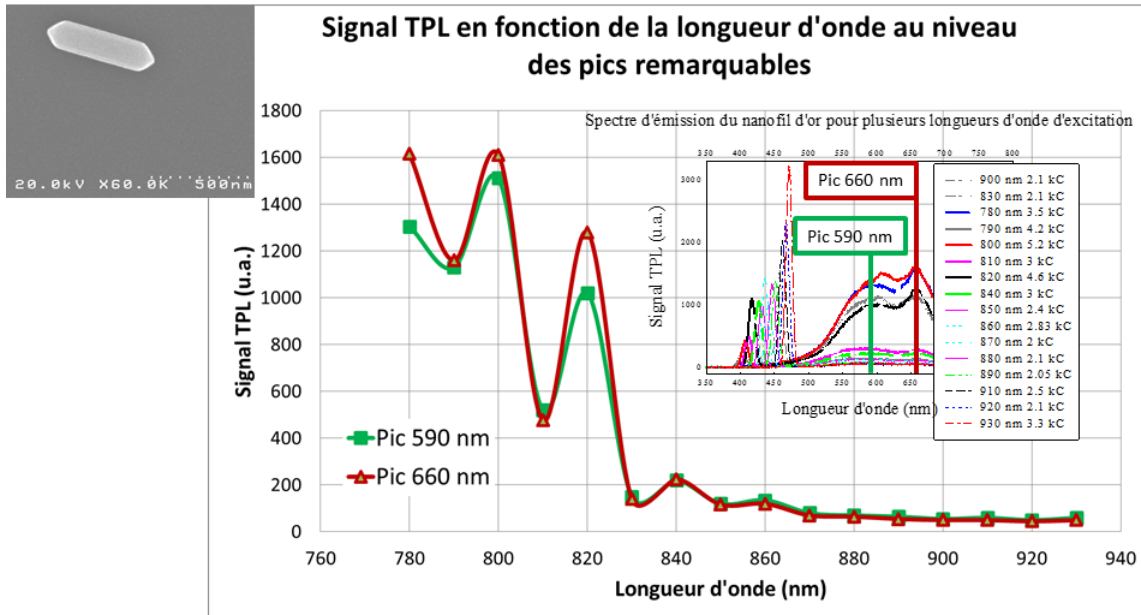


FIGURE 3.57: Évolution du signal TPL mesurée au spectromètre en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour deux pics remarquables du spectre d'émission du fil (montré en insert). On retrouve le caractère oscillatoire du signal du fil en fonction de la longueur d'onde incidente, comme sur la figure 3.45.

origine a d'ores et déjà fait l'objet de nombreuses discussions et de nombreux travaux portent sur la compréhension des différentes étapes du processus de luminescence. La littérature propose de nombreux scénarii possibles. Parmi ces hypothèses, il est envisagé que la relaxation du plasmon puisse se faire directement de manière radiative ou bien en générant une paire électron-trou (un exciton) [143], [149], [160] ; cette paire électron-trou pouvant ensuite relaxer en émettant un photon (voir figure 3.59). L'électron est excité vers la bande sp de conduction de l'or laissant un trou dans la bande d de valence. Cette paire électron-trou se recombine préférentiellement au niveau des points de symétrie X et L de la première zone de Brillouin (voir figure 3.59), à l'origine d'une transition interbande et émettant un photon à une énergie bien précise.

La structure de bande de l'or est présentée en figure 3.60.

Les énergies de transition au niveau de ces points de symétrie sont explicitées :

- 1,9 eV soit environ 650 nm pour le point X. Sur le spectre d'émission présenté en figure 3.58, un pic à 680 nm peut être observé. Sur le spectre de la figure 3.57, on observe un pic à 660 nm. Ces pics peuvent être attribués aux recombinaisons électrons-trous au niveau de ce point de symétrie. Berversluis et al. [149] énonce une transition à 1,8 eV soit environ 690 nm, un peu plus proche de nos résultats expérimentaux pour le fil bipyramidal.
- 2,4 eV soit environ 520 nm pour le point L. Sur le spectre d'émission du fil bipyra-

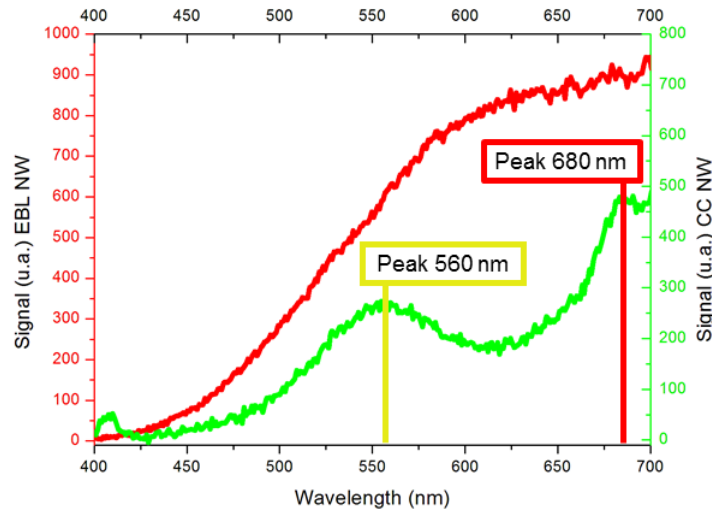


FIGURE 3.58: Spectre d'émission d'un fil lithographié (en rouge, échelle de gauche) montrant une courbe monotone sans présence de pic. Un pic de SHG de surface est aussi présent mais est très faible. Spectre d'émission d'un fil issu de chimie colloïdale (en vert, échelle de droite) présentant deux pics remarquables : un vers 560 nm et un vers 680 nm. Le spectre d'émission est coupé après 700 nm afin d'éliminer la contribution du laser d'excitation, toujours visible malgré la présence de filtres interférentiels.

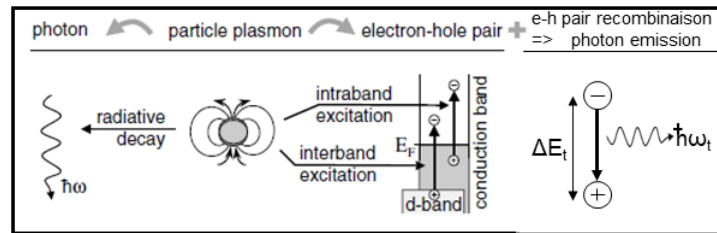


FIGURE 3.59: Mécanisme de relaxation du plasmon proposé par Sonnichsen. Adapté de [143].

midial, un pic à 560 nm a été trouvé et sur le spectre du fil pentamaclé, on observe un pic à 590. Il est possible d'attribuer l'origine de ces pics à la recombinaison de paires électrons-trous au niveau de ce point de symétrie.

Il est aussi intéressant de noter que les points de symétrie X et L appartiennent chacun soit aux faces carrées (pour X), soit aux faces hexagonales (pour L) formant la première zone de Brillouin de l'or. Chacune de ces faces dans l'espace réciproque est associée à un plan cristallin de l'or : les faces carrées contenant le point X sont associées à la famille de plan $\{1\ 0\ 0\}$ et les faces hexagonales contenant le point L sont associées à la famille de plan $\{1\ 1\ 1\}$. Ces plans correspondent bien à ceux qui composent les fils bipyramidaux et les fils pentamaclés. Comme les fils sont facettés (surtout à leurs extré-

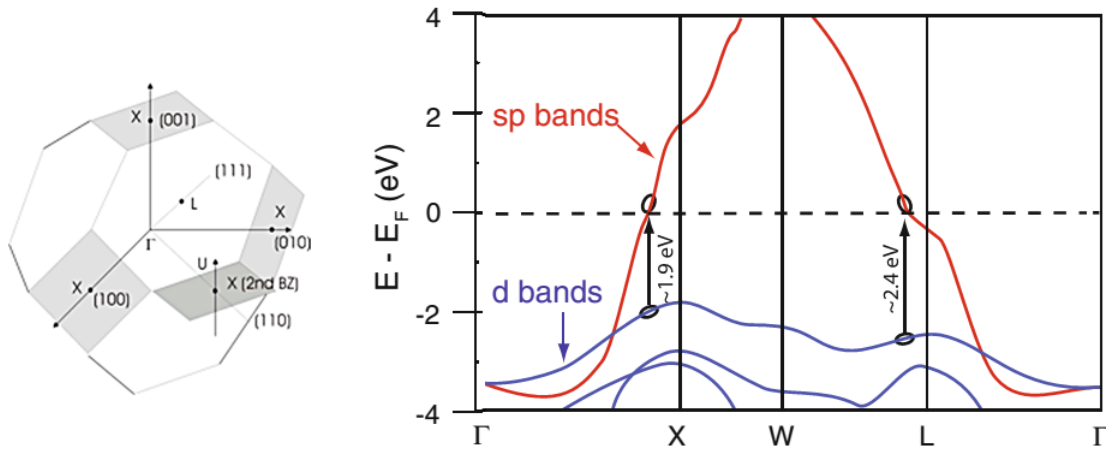


FIGURE 3.60: (gauche) Représentation de la première zone de Brillouin de l'or (octagone tronqué, composé de faces carrées et hexagonales associées à des plans cristallins de l'or). Tiré du site de nanohub : <https://nanohub.org/wiki/AQME>, (Droite) Structure de bande de l'or au niveau de la première zone de Brillouin. Plusieurs points de symétrie sont représentés dont les points X et L. Les transitions énergétiques associées à ces points sont respectivement de 1,9 eV et 2,4 eV. Adapté de [161], chapitre 7

mités où est enregistré le signal d'émission), plusieurs faces cristallines participent au signal de luminescence. C'est ce qui explique pourquoi, dans le cas des fils lithographiés, aucun pic ne ressort car le fil est rugueux et aucune face cristalline n'est privilégiée.

En comparant le spectre d'émission du fil bipyramidal et celui du fil pentamaclé (tous les deux issus de chimie colloïdale), on observe 2 spectres aux caractéristiques similaires mais présentant des maxima à des longueurs d'onde différentes (voir figure 3.61).

La position des pics sur le spectre d'émission de deux fils colloïdaux n'est pas identique d'un fil à l'autre. Il s'agit effectivement de la signature de recombinaisons radiatives au niveau des points de symétrie X et L mais le gap d'énergie des transitions interbandes est influencé par l'amortissement des résonances plasmons (au travers d'effets thermiques comme rappelé en tout début de chapitre et en référence [97]). Comme l'amortissement varie d'un fil à l'autre, la position des pics n'est pas exactement la même. Dans la littérature, des valeurs proches aux nôtres ont été trouvées : Imura et al. [162] obtiennent un spectre d'émission de nanofils à deux photons où deux pics à 550-560 nm et 630-670 nm quel que soit la taille du fil. De plus, comme les géométries bipyramidale et pentamaclée sont différentes, la contribution des faces cristallines n'est en plus pas la même.

Les résultats obtenus en figures 3.58 et 3.61 montrent que les transitions interbandes (et donc la structure de bande de l'or) participent au signal de luminescence à deux photons. Un article récent a toutefois fait un constat inverse [163] : la structure de bande

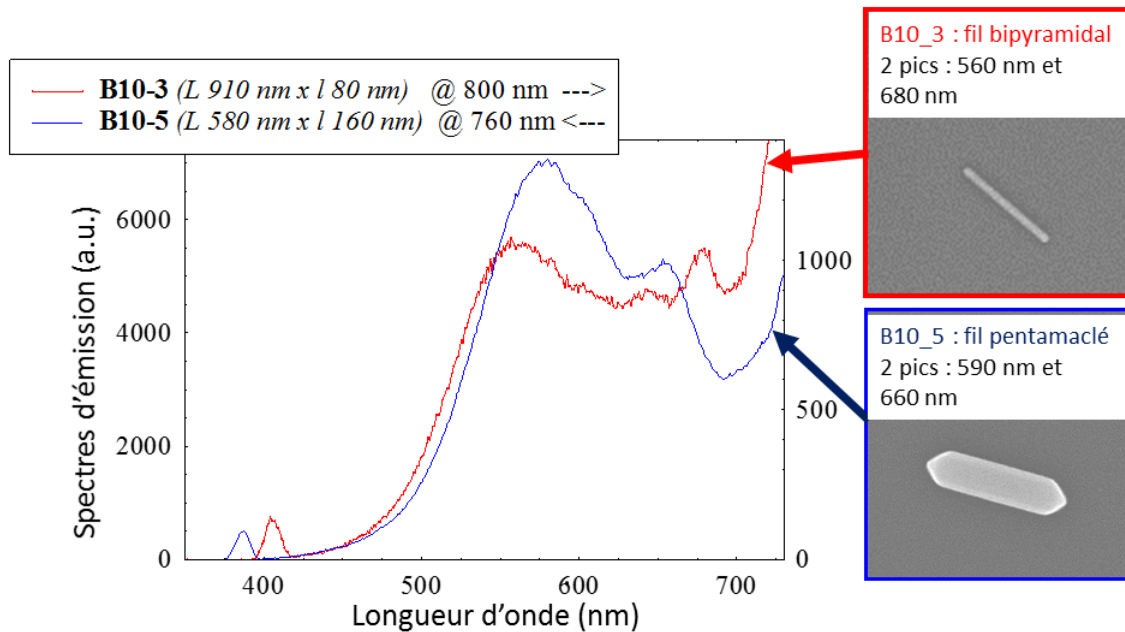


FIGURE 3.61: Spectre d'émission de deux fils colloïdaux. Le fil appelé " B10_3 " (fil biyramidal de la figure 3.43, échelle de droite) et le fil " B10_5 " (fil pentamaclé de la figure 3.45, échelle de gauche) présentent chacun un pic de SHG de surface et deux pics inclus dans la bande de luminescence de l'or.

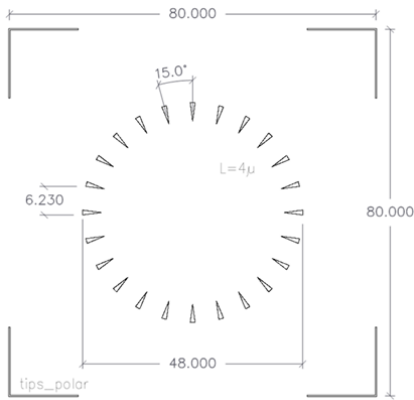
de l'or jouerait un rôle mineur sur les caractéristiques de l'émission. Les conditions expérimentales d'excitation et les méthodes de fabrication des fils différent des nôtres (fortes intensités incidentes, longueur d'onde d'excitation de 1560 nm, processus à 4 ou 5 photons mis en jeu), rendant la comparaison assez délicate.

3.4.7 Pointes 2D fabriquées par lithographie électronique

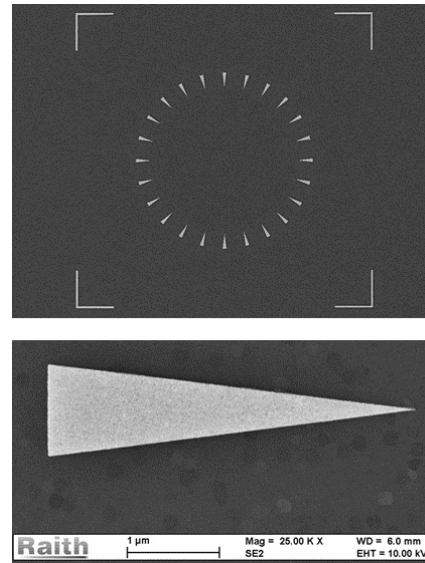
En complément aux études sur les fils lithographiés, des objets lithographiés présentant des singularités géométriques ont aussi été étudiés. Il s'agit de triangles isocèles dont un des sommets a un angle de 15° . A ce sommet, la géométrie peut être assimilée à une pointe et l'effet de pointe peut intervenir. Comme dans le cas des fils lithographiés, on peut considérer que les triangles sont comparables les uns par rapport aux autres excepté la rugosité de surface inhérente à leur processus de fabrication. Dans le cas des triangles, des mesures AFM ont révélé que les arêtes des triangles étaient particulièrement rugueuses (comme le montre la figure 3.64).

Une vue reprenant une partie de la rosace de triangles est proposée en figure 3.63.

Le signal de luminescence de ces triangles montre une plus grande contribution des arêtes qui sont rugueuses. De plus, le signal de luminescence varie de façon assez



(a) Schéma de l'échantillon de triangles d'or. Les triangles sont des triangles isocèles dont la base a une longueur de $1 \mu\text{m}$, la hauteur correspondant à cette base de $4 \mu\text{m}$, un angle au sommet de 15° . La hauteur théoriquement de 30 nm , apparaît finalement assez variable d'un objet à l'autre (présence de rugosités).



(b) Images MEB de l'échantillon : (haut) rosace entière, (bas) zoom sur un triangle particulier.

FIGURE 3.62: Échantillon de nanotriangles lithographiés utilisé.

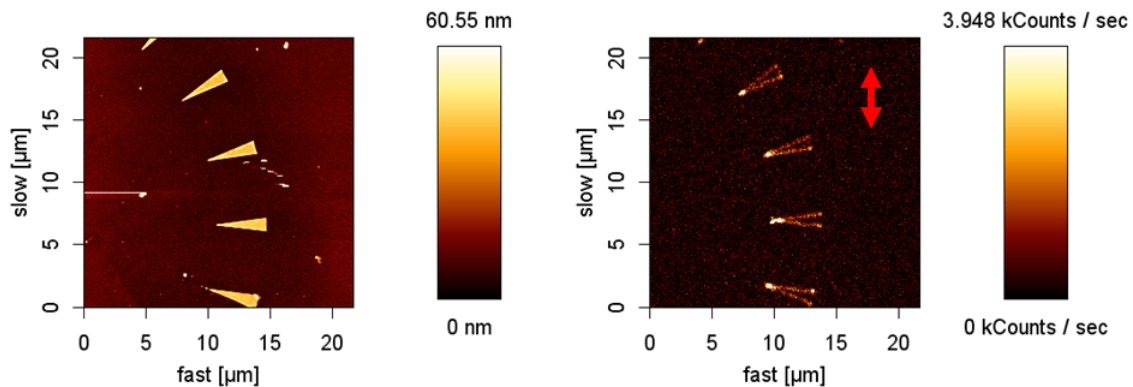


FIGURE 3.63: (gauche) Scan AFM d'une partie de la rosace de triangles, (droite) Cartographie de la luminescence à deux photons des triangles d'or, à corrélérer avec l'image de topographie. Conditions expérimentales : excitation laser à 780 nm , à $250 \mu\text{W}$, polarisation dans l'axe de la double flèche en rouge.

inattendue comme rapporté sur la figure 3.64.

Quand la polarisation du laser incident est selon l'axe de symétrie du triangle, on remarque que l'effet de pointe est finalement assez faible. Par contre, lorsque la polarisation du laser incident est perpendiculaire à la direction de la grande hauteur

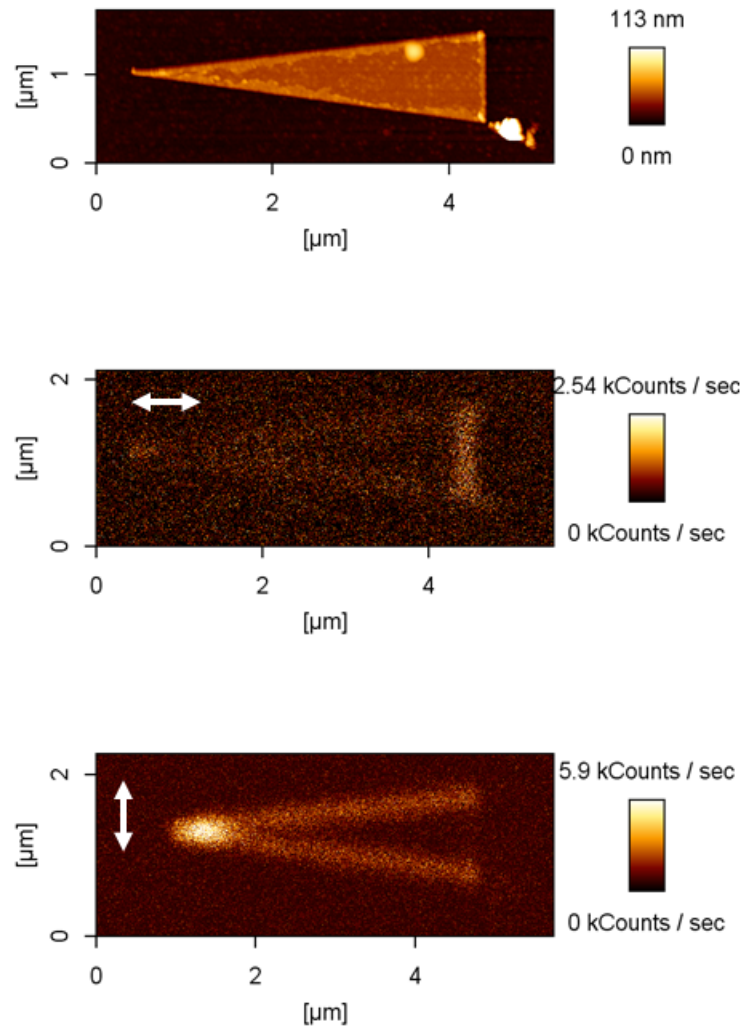


FIGURE 3.64: (haut) Topographie d'un triangle enregistrée par scan AFM en mode intermittent. Les arêtes ont une hauteur plus grande que le corps montrant que les arêtes sont rugueuses. (milieu) Cartographies du signal de luminescence à deux photons à la surface du triangle excité par un faisceau polarisé dans l'axe de la grande hauteur du triangle, propice à l'effet de pointe. L'effet de pointe qui en résulte est faible. (bas) Excitation dans l'axe perpendiculaire à la grande hauteur du triangle. Un point chaud ne correspondant pas à l'effet de pointe se détache du reste de l'image.

du triangle, un signal de luminescence assez fort est détecté. Il ne s'agit évidemment pas d'un effet de pointe (la polarisation n'est pas la bonne) mais compte-tenu de la topographie mesurée, l'effet peut être attribué à un mode de gap. Ce gap est formé par les rugosités des arêtes qui constituent des gaps très rapprochés près du sommet du triangle comme le révèlent les images de topographie enregistrées conjointement

(schématisé sur la figure 3.65).

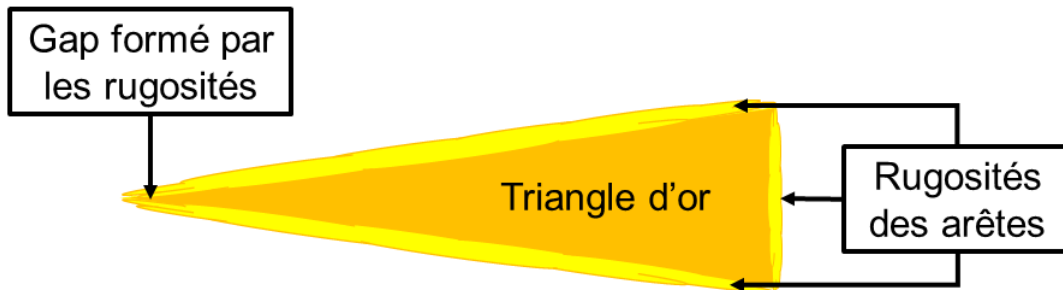


FIGURE 3.65: Schéma d'un triangle d'or et des rugosités des arêtes. Ces rugosités forment un gap au bout du triangle.

Cette hypothèse est confirmée en superposant l'image issue de la mesure de topographie et l'image de luminescence : le point chaud intense au sommet du triangle ne correspond pas exactement à l'emplacement du sommet où est située la pointe mais apparaît juste à côté (voir figure 3.66).

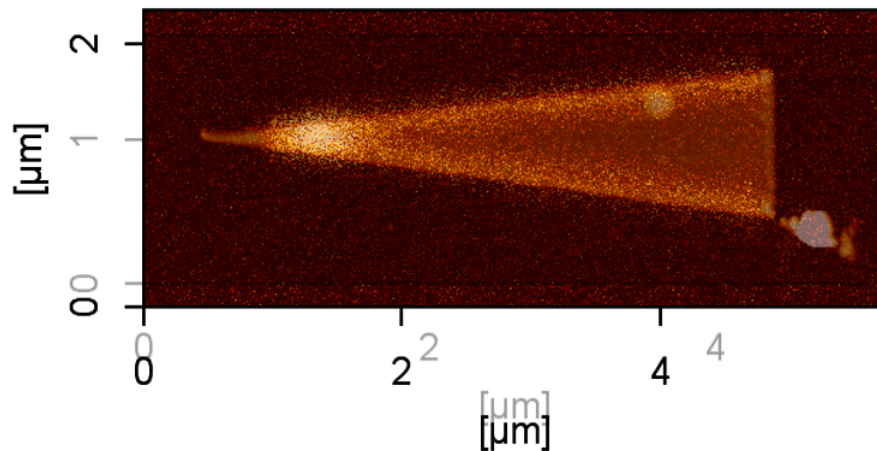


FIGURE 3.66: Résultat de la superposition de l'image du haut et de l'image du bas de la figure 3.64. Le point chaud n'est pas confondu avec le sommet, mais avec un gap formé par des rugosités.

Des expériences de PEEM menées sur ces mêmes objets ont également confirmé l'absence d'effets de pointe sur ces objets. Dans le cas des expériences PEEM, on remarque une contribution importante des modes de plasmons se propageant le long des arêtes du triangle, observation confirmée par des simulations numériques menées par Sylvain Blaize (UT de Troyes) et par Vincent Parat (Lovalite SAS).

Cet effet est observé pour une incidence rasante (configuration PEEM) et pour une incidence normale (configuration TPL), comme le montre l'exemple de la figure 3.67.

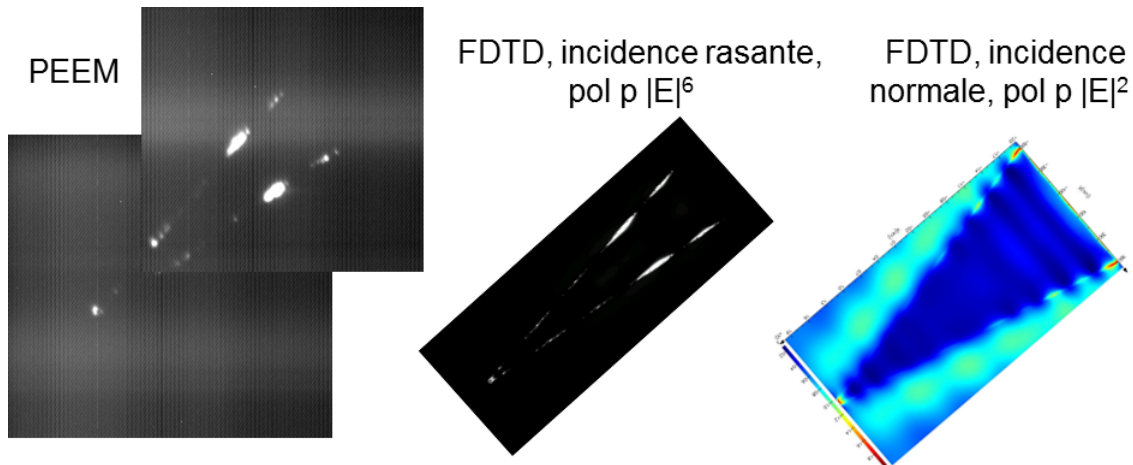


FIGURE 3.67: (gauche) Mesures PEEM effectuées sur un triangle avec une incidence rasante à 780 nm et un faisceau polarisé dans l'axe de symétrie du triangle, (milieu) simulation FDTD dans des conditions similaires (effectuée par Sylvain Blaize (UT de Troyes)), (droite) simulation FDTD avec une incidence normale à 800 nm et un faisceau polarisé dans l'axe de symétrie du triangle (effectuée par Vincent Parat (Loyalite SAS)). Ces trois résultats montrent une propagation d'un mode plasmon sur chacune des grandes arêtes suivant une résonance Fabry - Perot.

3.4.8 Pointes 3D issues d'attaque électrochimique

Après les objets modèles 2D, nous nous sommes aussi intéressés à la caractérisation de véritables pointes SNOM. Les pointes d'or utilisées dans l'expérience de *Nano-EFISHG* peuvent aussi être le siège d'effets d'antenne. Ces pointes sont fabriquées par attaque électrochimique d'un fil d'or (voir l'annexe A.1 pour une présentation des conditions expérimentales). Des pointes avec un apex fin (rayon de courbure < 50 nm) sont obtenues (exemple de la pointe en figure 3.68 qui a un rayon de courbure de 30 nm).

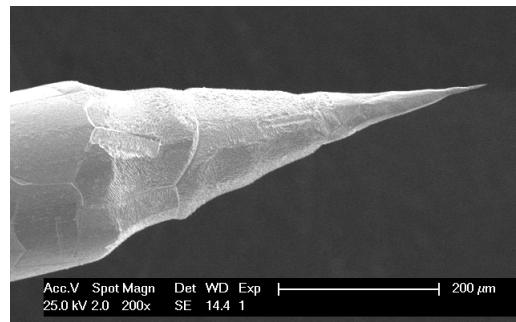


FIGURE 3.68: Image MEB d'une pointe d'or obtenue après attaque électrochimique. Le rayon de courbure obtenu pour cette pointe est de 30 nm.

L'effet de pointe qui provient potentiellement de l'apex de la pointe est évalué dans la même configuration que pour les nanofils : la fil d'or est positionné "à plat" dans la direction perpendiculaire à la propagation du faisceau laser. L'effet de pointe étant fortement dépendant de la polarisation du faisceau incident, il est possible d'utiliser la lame de conversion radiale. Pour une grande efficacité de conversion, il est nécessaire d'utiliser l'objectif x100 qui possède une grande ouverture numérique. Cependant, l'utilisation d'un tel objectif requiert une distance de travail faible et la pointe peut être facilement altérée. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un objectif x40 qui possède une distance de travail plus grande. Afin d'exciter l'apex avec la bonne polarisation, la pointe est placée dans le plan de l'échantillon (voir figure 3.69) puisque comme dit dans le chapitre 2, le faisceau est polarisé dans l'axe de la pointe (dans l'approximation paraxiale).

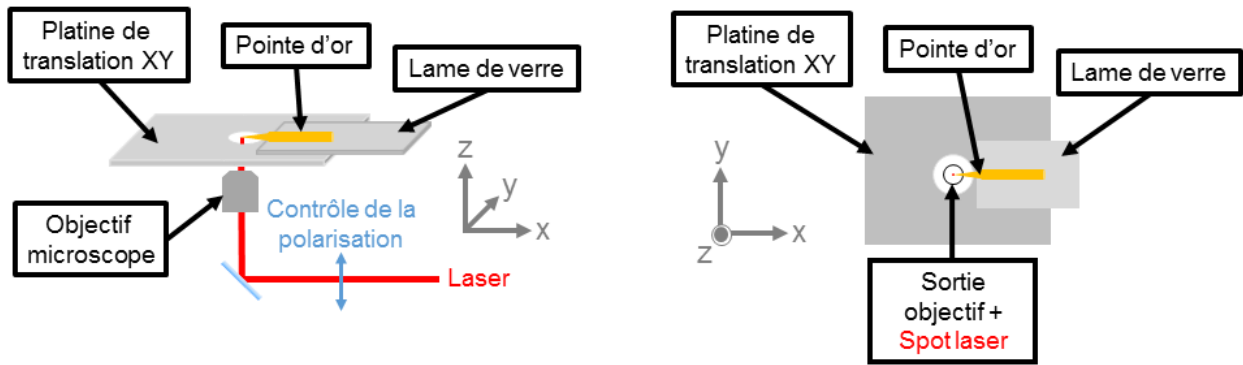


FIGURE 3.69: Montage expérimental adopté pour l'étude de l'exaltation en bout de pointe. (gauche) Vue de face, (droite) vue de haut.

Focaliser le laser exactement sur l'apex de la pointe n'est pas évident, d'autant plus que la pointe n'est pas forcément parfaitement dans le plan de l'échantillon (puisque'il s'agit d'un objet 3D), il faut aussi veiller à ce que la partie de la pointe incluant l'apex ne fléchisse pas sous son poids.

La variation du signal optique avec la polarisation est la signature d'un effet de pointe. On peut aussi penser que le signal provient de rugosités de surface (même si la pointe n'est que peu (voire pas) rugueuse) ou alors de la luminescence de l'or. On remarque aussi que le signal évolue de manière quadratique avec la puissance du laser incident, ce qui est attendu avec des effets non-linéaires du second ordre.

L'exaltation obtenue $f = 50$ est faible par rapport à ce qui peut être trouvé dans la littérature mais est davantage comparable aux exaltations déterminées expérimentalement sur nos fils.

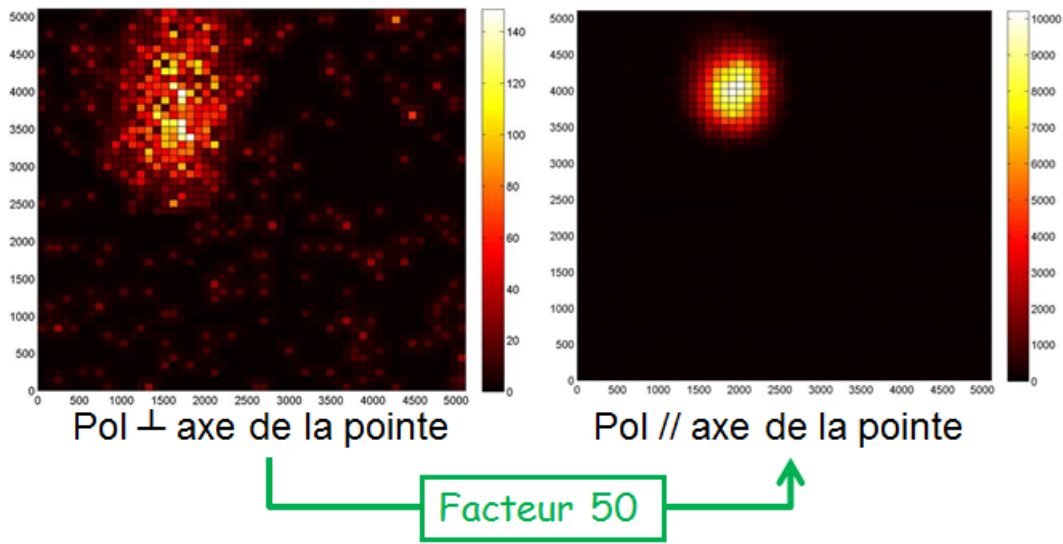


FIGURE 3.70: Mise en évidence d'une exaltation à l'extrémité une pointe avec un apex de 25 nm de rayon de courbure. La densité de puissance au point focal est de 5 GW/cm^2 .

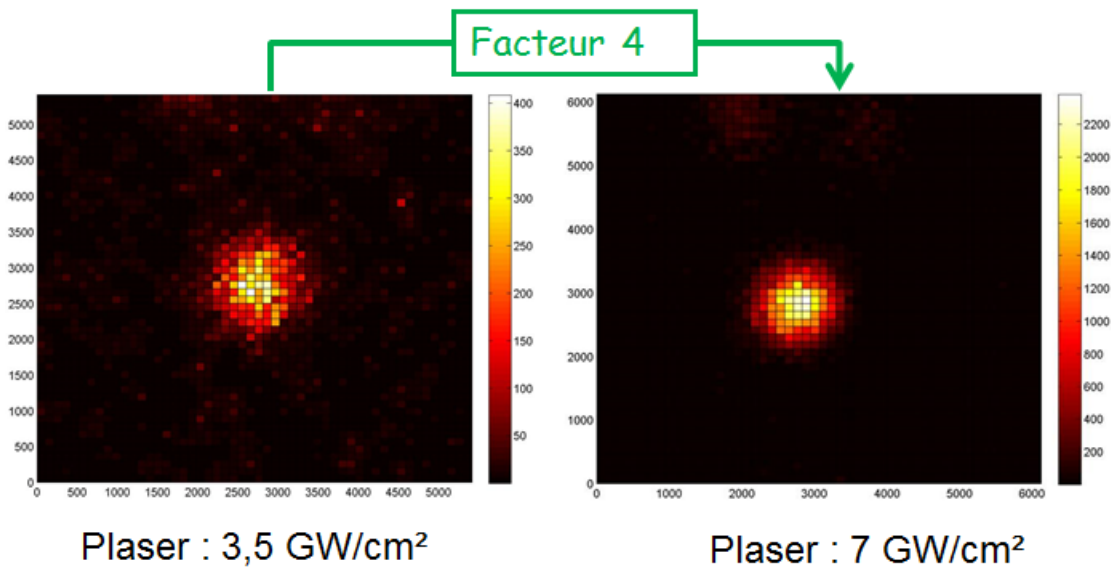


FIGURE 3.71: Évolution quadratique du signal provenant de la pointe avec la puissance d'excitation. Cette évolution quadratique indique qu'il ne s'agit pas de la diffusion du faisceau laser mais plutôt d'un effet non-linéaire du second ordre comme la SHG ou la TPL.

Conclusion

Ce chapitre présente un banc permettant la caractérisation simultanée de la topographie (par AFM) et des propriétés optiques (par TPL) de nano-objets. Ce banc a été utilisé pour caractériser les propriétés plasmoniques de différents objets :

- des nanofils issus de chimie colloïdale (des fils présentant des extrémités bipyramidales et des fils présentant des extrémités pentamaclées),
- des nanofils fabriqués par lithographie électronique,
- des nanotriangles fabriqués par lithographie électronique,
- et des fils d'or attaqués par voie électrochimique.

Malgré des extrémités pointues, nous avons pu montrer que les exaltations de champ observées sur les fils colloïdaux ne provenaient pas d'effet de leur singularité géométrique mais plutôt d'effets de résonances plasmoniques de type Fabry-Perot. Le même résultat a été observé dans le cas des fils lithographiés.

Si on compare les facteurs d'exaltations de champ obtenus sur les fils, le facteur d'exaltation moyen obtenu sur les fils lithographiés ($f_{litho}^2 = 8 - 16$) est inférieur à celui mesuré sur les fils colloïdaux ($f_{colloïdaux}^2 = 2 - 336$). Une distinction est aussi notable entre nanofils bipyramidaux et nanofils pentamaclés : les fils bipyramidaux présentent des facteurs d'exaltation de champ beaucoup plus grands ($f_{bipyramidaux}^2 = 2 - 336$) que les fils pentamaclés ($f_{pentamaclés}^2 = 2,5 - 18$).

D'un point de vue spectral, nous avons pu montrer que la cristallinité participe activement dans la forme du spectre d'émission. Les spectres d'émission de nanofils colloïdaux présentent des pics à des énergies bien précises traduisant la recombinaison radiative de paires électron/trou près de points remarquables de la première zone de Brillouin de l'or. Ces pics ne se retrouvent pas pour le cas de fils lithographiés. La longueur d'onde associée à ces pics permet d'affirmer que la structure de bande de l'or joue un rôle fondamental dans l'allure du spectre d'émission à travers les transitions interbandes.

La possibilité d'atteindre des facteurs d'exaltation en intensité de l'ordre $f = \sqrt{300}$ devrait permettre d'améliorer la localisation de sondes actives. Les facteurs d'exaltation obtenus expérimentalement sont finalement assez limités par rapport à certaines simulations numériques issues de la littérature. Cela montre la difficulté à obtenir en pratique des objets présentant des caractéristiques intéressantes.

Chapitre 4

Élaboration d'un nouveau banc expérimental

Sommaire

4.1	Principe de l'AFM diapason	147
4.1.1	Le diapason	147
4.1.2	Le diapason utilisé pour la régulation de la distance pointe échantillon	152
4.1.3	Compensation de la capacité parasite	155
4.2	Modes de fonctionnement de l'AFM utilisés	156
4.2.1	AFM diapason en mode modulation de fréquence	157
4.2.2	AFM à diapason en mode modulation d'amplitude	165
4.3	Nouveau montage et mise en œuvre expérimentale	169
4.3.1	Accueil de la tête AFM diapason sur le microscope inversé . .	169
4.3.2	Nouveau montage optique	171

La technique de *Nano-EFISHG* présentée au chapitre 2 repose sur l'utilisation d'une pointe métallique pour obtenir une sonde active non-linéaire. Que ce soit pendant le scan de la pointe ou bien pendant le scan de l'échantillon, la pointe est balayée à hauteur constante et *AUCUN* système de régulation de la hauteur de la pointe n'est mis en place. Nous aurions pu envisager une régulation comme celle utilisée en STM. Toutefois, la distance de travail en STM est trop petite pour pouvoir obtenir un signal SHG détectable. De plus, des problèmes de stabilité mécanique (notamment au niveau du cube piézoélectrique, comme mentionné à la fin du chapitre 2) aurait entraîné un endommagement de la pointe même avec une régulation efficace.

Ainsi, aucune information sur la topographie ne peut être enregistrée en complément des mesures optiques avec le système actuel. Ce chapitre présente la mise en œuvre et la mise en place d'un montage d'AFM diapason ainsi que l'adaptation électrique et optique nécessaire afin de coupler cet AFM avec le microscope optique inversé utilisé en *Nano-EFISHG*.

Il existe différents types de modes de fonctionnement pour un AFM ainsi que plusieurs moyens de détecter l'interaction pointe-échantillon. Sur le banc de mesure de TPL présenté au chapitre 3, l'AFM utilisé est équipé d'un levier qui supporte une pointe. La déflexion du levier est alors détectée par voie optique : la réflexion d'un faisceau laser sur le haut du levier est envoyée vers une photodiode à 4 quadrants (voir annexe B). Quant au mode utilisé, il s'agit du mode alternatif (tapping mode) où la régulation sur la hauteur de la pointe se fait via la mesure de la variation de l'amplitude d'oscillation du cantilever.

Afin de modifier au minimum le montage de l'expérience de *Nano-EFISHG*, l'utilisation d'une tête AFM utilisant un levier est définitivement exclue : le laser qui permet de vérifier la déflexion du levier risque de perturber les mesures de *Nano-EFISHG* et constitue aussi un encombrement trop important. Il faudrait donc un système compact (il n'y a pas beaucoup d'espace en lieu et place de la nouvelle tête) qui puisse osciller à une fréquence contrôlable et qui permette de mesurer son interaction avec une surface sans mesurer sa déflexion par laser de contrôle. L'utilisation d'un AFM diapason est alors un choix logique comme nouvelle tête AFM, d'autant plus que le diapason a une faible amplitude d'oscillation : la mesure du signal SHG pourra être considéré comme non modulée (amplitude d'oscillation \ll distance pointe échantillon). L'AFM diapason nous permet en outre d'utiliser nos propres pointes et de fabriquer nos propres sondes. Nous avons utilisé un AFM diapason qui existait déjà, développé par un chercheur (pour des configurations et des applications différentes toutefois) ayant quitté le laboratoire. Il a alors fallu le remettre en marche.

Le principe de l'AFM diapason est rappelé dans la partie suivante.

4.1 Principe de l'AFM diapason

L'AFM diapason repose sur l'interaction entre la surface d'un échantillon et une pointe collée sur un composant électro-mécanique : le diapason. Ce chapitre commence par une brève explication de son fonctionnement.

4.1.1 Le diapason

Un diapason est un objet composé de deux " bras " en quartz, un matériau piézoélectrique. Sur ces bras, sont déposées des électrodes et chaque bras est connecté à une des broches (contact électrique) du composant. Une représentation simplifiée d'un diapason est représentée en figure 4.1.

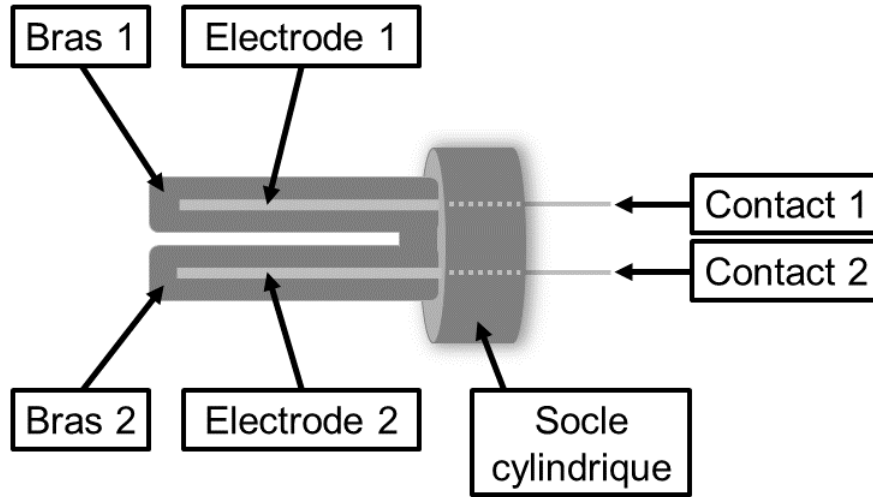


FIGURE 4.1: Représentation schématique (volontairement simplifiée) d'un diapason.

Une fois excités par voie électrique, les deux bras oscillent à résonance et en opposition de phase à une fréquence bien précise appelée fréquence de résonance. Cette fréquence est donnée par la géométrie du diapason comme le montre l'équation (4.1) [164]. Cette équation présente une solution approximée pour la fréquence de résonance du premier mode d'oscillation du diapason (nous n'utiliserons que celui-ci dans le reste de ce manuscrit bien qu'il en existe d'autres pour d'autres modes d'oscillation à des fréquences supérieures).

$$\omega_0 \approx 1,76 \frac{a}{l^2} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \quad (4.1)$$

avec a la largeur d'un bras, l la longueur d'un bras, E_Y le module d'Young du quartz ($E_Y \approx 10^{11} \text{ N/m}^2$) et ρ la densité du quartz ($\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$).

Selon la géométrie du diapason, sa fréquence de résonance ne sera donc pas la même. Ainsi, pour des diapasons avec des bras plus longs, la fréquence de résonance diminue pour atteindre la gamme des fréquences audibles : ce type de diapason est utilisé pour le son qu'il émet quand on tape un des bras afin d'accorder des instruments de musique. Nos diapasons sont de dimension beaucoup plus réduite et vibrent donc à des fréquences bien plus élevées.

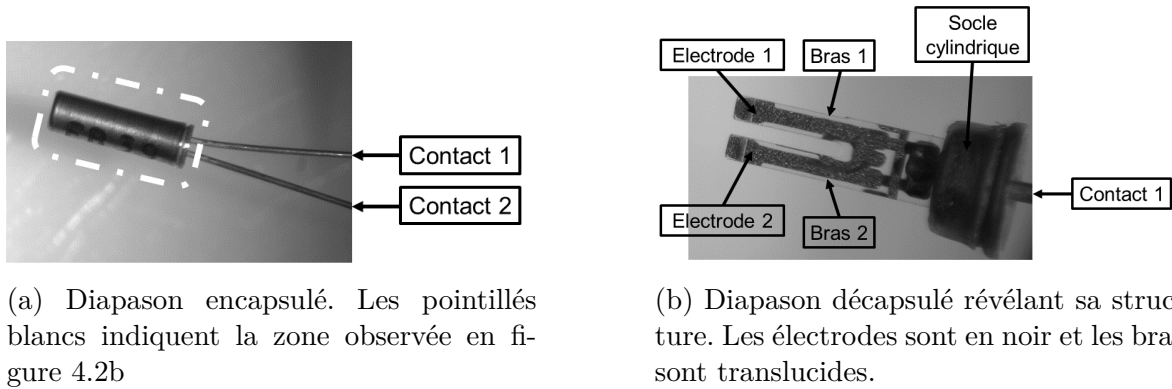
Comparés aux cantilevers, les diapasons ont la particularité d'avoir une rigidité forte qui leur permet d'osciller à des amplitudes très faibles, ce qui a tendance à diminuer leur sensibilité à la détection de forces. Toutefois, les diapasons restent très sensibles aux interactions puisqu'ils sont connus pour leur grand facteur de qualité (noté Q par la suite) associé à cette oscillation. Ce facteur de qualité peut avoir plusieurs définitions selon le contexte de l'étude [164] :

- (1) Q est défini comme le rapport entre l'énergie emmagasinée dans le résonateur et l'énergie dissipée par ce même résonateur pour chaque période d'oscillation,
- (2) Q peut être défini de façon équivalente comme le rapport entre la fréquence de résonance et la largeur de fréquence pour laquelle le gain maximal est divisé par un facteur $\sqrt{2}$. Il s'agit de la définition " scolaire " du facteur de qualité Q ,
- (3) Q peut être défini toujours de façon équivalente comme étant le paramètre tel que l'amplitude atteint $1/e$ de son amplitude maximale au bout de Q/π périodes dès que l'oscillation est arrêtée,
- (4) Q est proportionnel à la pente de la tangente de la courbe de l'évolution de la phase en fonction de la fréquence $\frac{d\varphi}{df}$ à la fréquence de résonance f_0 : $\frac{d\varphi}{df}(f_0) = -\frac{2Q}{f_0}$.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous servirons des définitions (2) et (4).

Les diapasons utilisés sont disponibles commercialement à un prix dérisoire. En effet, le diapason est un composant devenu commun et est utilisé notamment dans les montres et en électronique pour obtenir des signaux d'horloge bien précis. Ils sont livrés encapsulés sous vide afin de les protéger des influences extérieures. Deux types de diapasons ont été utilisés : des diapasons ayant une fréquence de résonance de 32,768 kHz (2^{15} kHz) et d'autres à 100 kHz. C'est avec les diapasons à 32,768 kHz que sont faits, par divisions successives de fréquence, les signaux d'horloge à 1 Hz pour les montres. Leur production est d'ailleurs beaucoup plus contrôlée que celle des diapasons à 100 kHz. La figure 4.2 présente une image vue sous binoculaire d'un diapason de 100 kHz encapsulé 4.2a et décapsulé 4.2b.

Le diapason tire son grand facteur Q de la symétrie du mouvement de ses bras. Le centre de gravité de l'ensemble reste le même tout le long du cycle d'oscillation, ce qui supprime les pertes d'énergie au niveau du support. Encapsulé sous vide, le diapason oscille avec un facteur Q de l'ordre de 10^5 . En retirant sa capsule, les bras du diapason sont exposés à l'humidité, à la poussière (une différence de masse entre les deux bras de quelques μg suffit à faire chuter de façon drastique le facteur Q [165]) et surtout aux pertes dues aux frottements de l'air qui s'opposent à l'oscillation des bras. Un diapason



(a) Diapason encapsulé. Les pointillés blancs indiquent la zone observée en figure 4.2b

(b) Diapason décapsulé révélant sa structure. Les électrodes sont en noir et les bras sont translucides.

FIGURE 4.2: Images d'un diapason de 100 kHz observé à l'aide d'une loupe binoculaire sur laquelle nous avons installé une caméra CCD. Les légendes de la figure 4.1 sont reprises. Le cylindre protecteur a un diamètre de 2 mm et une longueur de 6 mm (caractéristiques techniques Farnell).

décapsulé voit ainsi son facteur de qualité divisé par 10 soit $Q = 10^4$ en moyenne.

Modèle mécanique du diapason

Le diapason est assimilable à un oscillateur mécanique de fréquence de résonance ω_0 bien définie excité par une fréquence d'entraînement ω_d avec un facteur de qualité Q associé à cette résonance [166] [90]. De la même façon, un cantilever peut être considéré comme un oscillateur harmonique entretenu oscillant à une fréquence bien précise mais avec un facteur de qualité plus petit. Pour plus de simplicité, nous utiliserons le modèle du cantilever pour n'avoir qu'un seul élément à prendre en considération. Les résultats sont directement transposables au diapason. Les références [167] et [168] considèrent le diapason comme un système de deux oscillateurs couplés : chaque bras est représenté par un oscillateur, ce qui permet de traiter les cas d'une dissymétrie entre les deux bras, notamment après avoir collé une pointe sur l'un des bras du diapason.

La fréquence propre d'oscillation du cantilever ω_0 est donnée par l'équation (4.2).

$$\omega_0^2 = \frac{k_{eff}}{m} \quad \text{avec} \quad k_{eff} = k_0 + \frac{\partial F}{\partial z} \quad (4.2)$$

avec m , la masse effective du cantilever, k_{eff} sa raideur effective. Le terme k_{eff} peut être décomposé en deux termes :

- k_0 la raideur du cantilever,
- $\frac{\partial F}{\partial z}$ le gradient de force jouant sur le cantilever quand une interaction pointe-échantillon est détectée.

Ainsi, la présence d'une interaction change le terme $\frac{\partial F}{\partial z}$ ce qui a pour conséquence de décaler la fréquence de résonance du cantilever de sa fréquence propre ω_0 à une fréquence autre ω'_0 . C'est ce changement qui est exploité pour détecter une telle interaction.

L'équation du mouvement pour le cantilever est développée en équation (4.3).

$$m\ddot{x} + m\frac{\omega_0}{Q}\dot{x} + m\omega_0^2z = F_0\cos(\omega_d t) \quad (4.3)$$

Dans notre cas, l'excitation est délivrée électriquement par l'envoi d'une sinusoïde d'amplitude F_0 et de fréquence ω_d (elle peut aussi faire suite à une excitation mécanique comme le quartz est un matériau piézoélectrique). On peut considérer le cas où il n'y a pas d'interaction entre la pointe et la surface (cas 1) et le cas où il y a une interaction entre la pointe et la surface (cas 2).

Cas 1 :

Le cantilever est directement oscillant à la fréquence d'entraînement de l'excitation (equation(4.4)).

$$z_{cas1}(t) = A_0\cos(\omega_d t + \varphi_0) \quad (4.4)$$

avec

$$A_0 = \frac{\frac{F_0}{m}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_d^2)^2 + \left(\frac{\omega_0\omega_d}{Q}\right)^2}} \quad (4.5)$$

et

$$\varphi_0 = \arctan\left(\frac{\omega_0\omega_d}{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2)}\right) \quad (4.6)$$

Il est supposé que l'excitation est constante et que le cantilever oscille en régime permanent.

Cas 2 :

Dès qu'une interaction est détectée, la fréquence de résonance se décale : une nouvelle solution de l'équation (4.3) différente du cas 1 est obtenue. Cette solution peut être décomposée en deux termes : un terme correspondant à un régime permanent (terme de gauche de l'équation (4.7)) et un terme correspondant à un régime transitoire (terme de droite de l'équation (4.7)).

$$z_{cas2}(t) = A'_0\cos(\omega_d t + \varphi'_0) + A_t \exp\left(-\frac{\omega'_0 t}{2Q}\right) \cos(\omega_t t + \varphi_1) \quad (4.7)$$

La partie transitoire de l'équation (4.7) permet de définir un temps de réponse du système τ (équation (4.8)).

$$\tau = \frac{2Q}{\omega'_0} \approx \frac{2Q}{\omega_0} \quad (4.8)$$

Ainsi, plus le facteur de qualité est élevé, plus le temps de réponse est grand. Il y a donc un compromis à trouver entre sélectivité en fréquence (et du coup bande-passante) du résonateur et son temps de réponse. Ce sera un paramètre à prendre en compte pour définir les conditions expérimentales à utiliser pour la construction d'images en topographie avec le diapason.

L'évolution de l'amplitude et de la phase (déphasage entre le signal d'excitation et celui lié à la réponse du diapason) en fonction de la fréquence est représentée en figure 4.3. Ces deux courbes seront par la suite appelées " courbes de résonance ". La résonance est obtenue pour une phase de $\pi/2$.

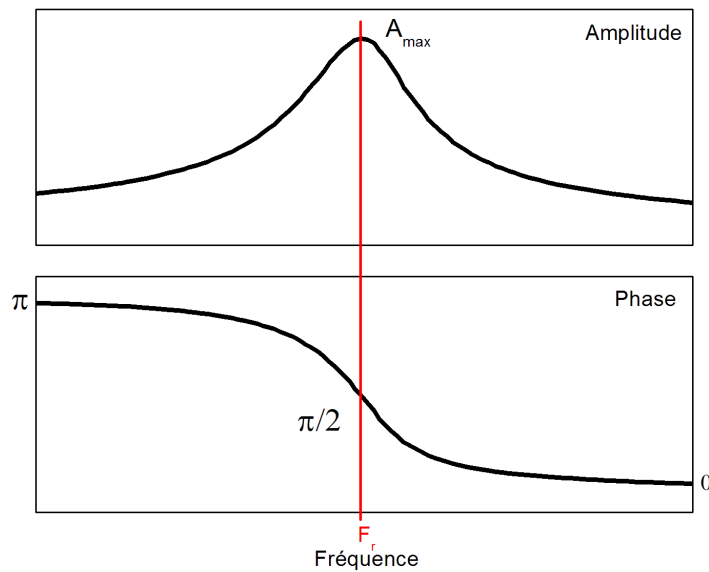


FIGURE 4.3: Mesure expérimentale des courbes de résonance du diapason. L'amplitude d'oscillation et la phase sont tracées en fonction de la fréquence d'excitation. L'amplitude est maximale à la fréquence de résonance F_r .

Modèle électrique du diapason

Le schéma équivalent électrique du diapason est présenté en figure 4.4 (modèle de Butterworth - Van Dyke).

Le modèle électrique du diapason (figure 4.4) présente deux parties :

- la première branche correspond à l'élément fonctionnel du diapason : un circuit RLC composé d'une résistance R_1 , d'une inductance L_1 et d'une capacité C_1 en série
- la deuxième branche permet de modéliser la capacité C_0 qui s'établit entre les électrodes des deux bras. Cette capacité traduit le couplage entre les deux bras et sera par la suite qualifiée de capacité parasite.

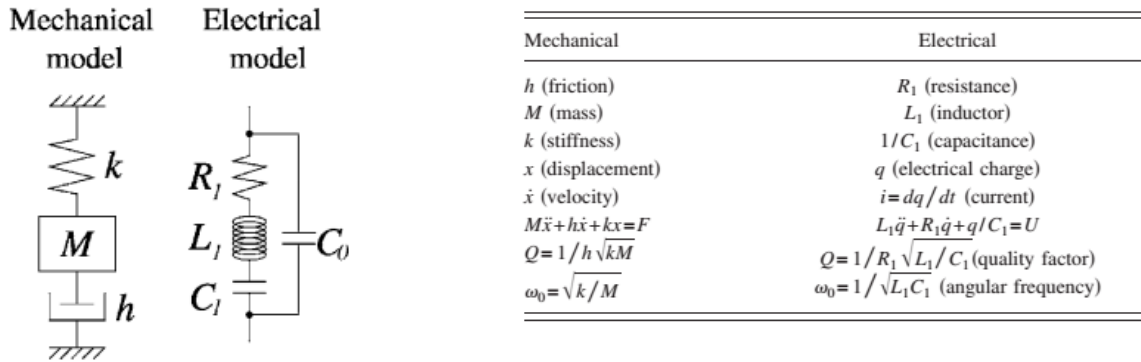


FIGURE 4.4: Équivalence des modèles mécanique et électrique du diapason [164].

Les grandeurs typiques obtenues pour ces grandeurs électriques ont été mesurées par Rychen et al. [169] sous vide. Pour un diapason à 32,768 kHz décapsulé, on a $R_1 = 27,1 \text{ k}\Omega$, $L_1 = 8,1 \text{ kH}$, $C_1 = 2,9 \text{ fF}$ et $C_0 = 1,2 \text{ pF}$ pour une fréquence de résonance mesurée de $f_0 = 32,765 \text{ kHz}$ et un $Q = 61730$. Les valeurs de C_0 données par le fournisseur pour nos diapasons sont davantage de l'ordre de 12,5 pF, résultat d'un couplage entre les deux bras plus fort pour nos diapasons.

Au niveau des contacts électriques sur un diapason, les contacts 1 et 2 permettent d'appliquer un potentiel aux électrodes. Les électrodes sont placées de telle sorte que les faces adjacentes d'un même bras dépendent d'un potentiel différent. L'autre bras porte des électrodes branchées en miroir par rapport à celles du premier bras (voir figure 4.5).

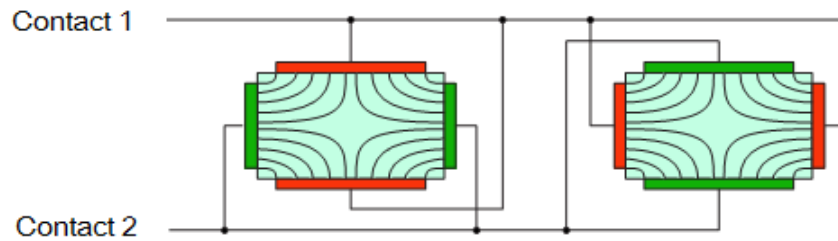


FIGURE 4.5: Représentation schématique des contacts électriques sur les bras d'un diapason (les faces avec des couleurs identiques sont au même potentiel). Vue représentant les extrémités des bras [165].

4.1.2 Le diapason utilisé pour la régulation de la distance pointe échantillon

Utilisé à la base en électronique, le diapason a la capacité de changer son état d'oscillation suite une interaction (par l'intermédiaire d'un changement d'amplitude ou de

fréquence ou de phase) est exploitée en microscopie à sonde locale comme un moyen de réguler la distance pointe-échantillon. Le signal électrique délivré par le diapason est directement proportionnel à sa déformation. La nature des effets mis en jeu pour expliquer cette interaction est encore assez mal connue mais ils permettent d'obtenir des images (d'ADN par exemple [170]). Karrai et al. [171] puis Naber et al. [172] ont proposé d'utiliser un diapason pour réguler la distance pointe-échantillon en 1995 en SNOM. Depuis, de nombreux SNOM fonctionnent ainsi. La première utilisation d'un diapason comme outil de microscopie date de 1989 dans le domaine acoustique (avec le SNAM de Günther et al. [173]).

Afin de localiser l'interaction, une pointe est collée sur l'un des bras. Le diapason se retrouve déséquilibré et il est alors nécessaire de rééquilibrer le bras en ajoutant une masse équivalente sur le bras opposé (un fil de même longueur ou un surplus de colle, comme montré sur la figure 4.6).

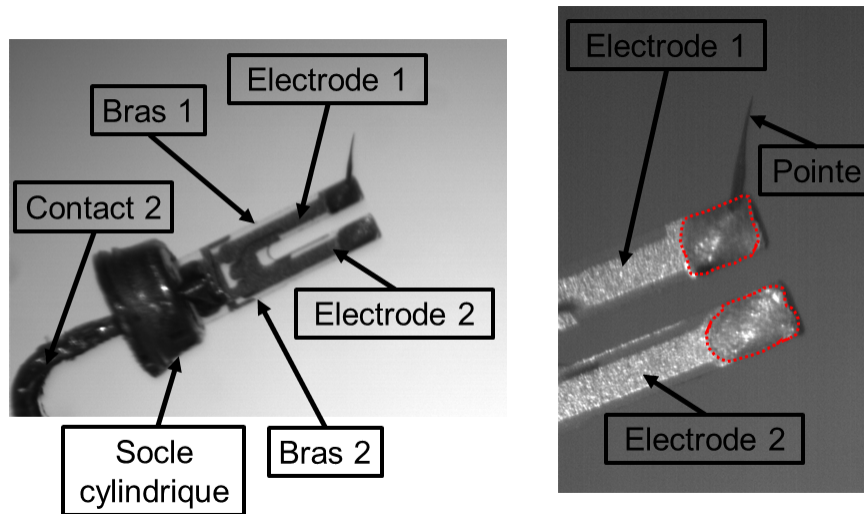


FIGURE 4.6: Observation à l'aide d'une loupe binoculaire d'une image permettant de visionner le diapason chargé par une pointe. À droite, zoom sur l'extrémité des bras du diapason. Les zones où est présente la colle sont délimitées par des pointillés rouges. Il y a davantage de colle sur le bras sans la pointe pour compenser la masse de la pointe sur l'autre bras.

La pointe n'est connectée qu'à une seule des électrodes qui sera branchée à la masse pour utiliser la technique de *Nano-EFISHG*. La fabrication d'une telle sonde est assez complexe et demande de la minutie (le protocole de la fabrication d'une sonde est détaillé en annexe A.2) mais nous permet d'utiliser nos propres pointes. Les pointes utilisées au chapitre 2 en *Nano-EFISHG* sont en or, matériau très ductile. Nous avons dans un premier temps choisi de nous orienter vers des pointes en platine-iridium (Pt/Ir)

(couramment utilisées comme pointe AFM) pour leur plus grande rigidité et leur résistance à l'oxydation à l'air libre. Afin de limiter la différence de masse entre les deux bras, on choisit un diamètre de fil le plus petit possible : le diamètre du fil utilisé pour la pointe est de $50 \mu m$. En effet, le platine et l'or ayant une densité comparable, un facteur 5 sur le diamètre aura un facteur 25 sur la masse entre un fil de $50 \mu m$ et un fil de $250 \mu m$ (pour une longueur de fil identique). L'effet d'une masse supplémentaire diminue Q (comme dit précédemment) mais diminue aussi la fréquence de résonance (voir équation (4.2)) ainsi que son amplitude d'oscillation. Sa dynamique change aussi comme le montre la figure 4.7.

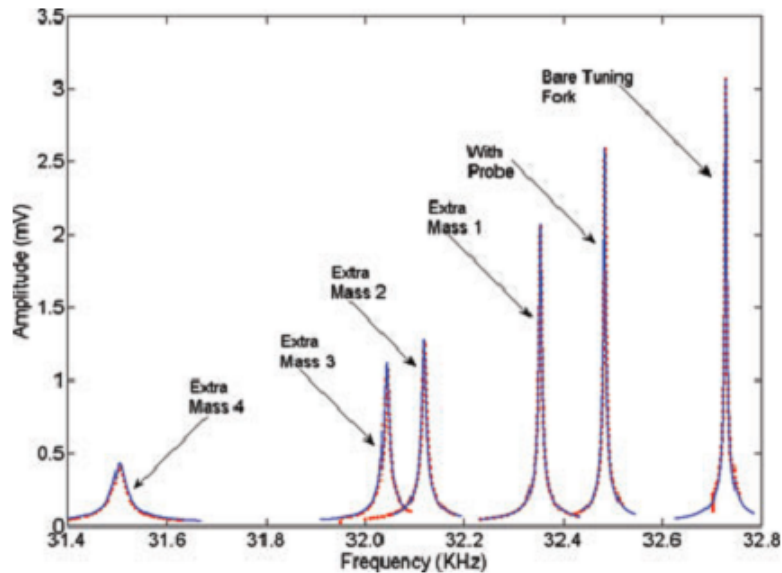


FIGURE 4.7: Évolution de l'amplitude d'oscillation du diapason pour un diapason de plus en plus chargé : le facteur de qualité, la fréquence de résonance ainsi que l'amplitude d'oscillation du diapason diminuent selon la charge. Caractéristiques obtenues pour un diapason de 32,768 kHz, les mêmes observations sont faites avec un diapason à 100 kHz. Image issue de [174].

La pointe peut être collée parallèlement ou bien perpendiculairement au bras du diapason, la nature de la force mesurée sera différente. Deux configurations existent (figure 4.8) :

- la pointe est collée parallèlement au bras du diapason et a un mouvement latéral, parallèle à l'échantillon : c'est le mode " shear force ",
- la pointe est collée perpendiculairement au bras du diapason et a un mouvement perpendiculaire à l'échantillon : c'est le mode " normal force " (exemple d'utilisation avec [175]).

Dans la suite, nous utiliserons la configuration " normal force " pour sonder la topographie de nos échantillons. La pointe oscillant perpendiculairement à la surface,

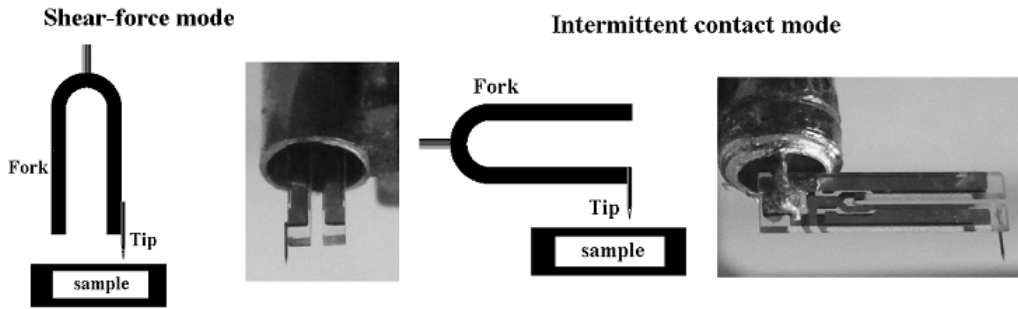


FIGURE 4.8: Configuration " shear force " : la pointe va osciller latéralement à l'échantillon, et configuration " normal force " : la pointe va osciller comme en contact intermittent, perpendiculairement à l'échantillon

on se rapproche de la configuration des AFM à cantilever. Cette configuration est en plus " robuste " par rapport à des variations brutales de topographie.

La dynamique de la pointe attachée au diapason pour la détection de force est détaillée en référence [176] dans le cas où le diapason est utilisé en shear-force ou bien en normal force.

4.1.3 Compensation de la capacité parasite

Dans toutes les courbes présentées précédemment, la capacité parasite C_0 a été compensée. Cette compensation est nécessaire car comme dit précédemment, l'élément central du diapason est le circuit RLC. En utilisant le diapason tel quel, la capacité parasite aura un impact sur la forme des courbes de résonance (voir figure 4.9).

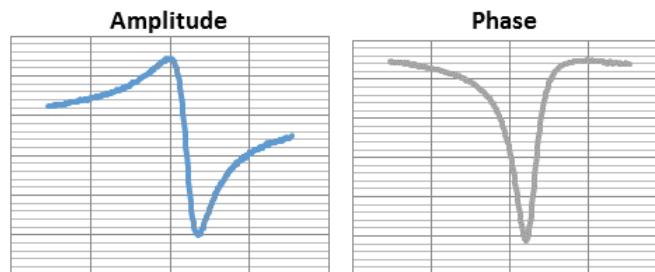


FIGURE 4.9: Courbes de résonance d'un diapason non compensé. Pour l'amplitude, on obtient une forme dissymétrique très différente de la forme attendue (lorentzienne) attendue en l'absence de C_0 .

La compensation de la capacité parasite est accomplie au moyen du circuit électrique de la figure 4.10. De nombreuses références utilisent ce montage (comme [177] ou [178]).

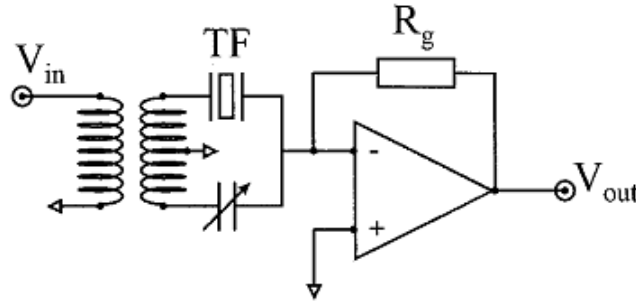


FIGURE 4.10: Circuit de compensation. Les deux branches du secondaire du transformateur sont connectées avec une phase de 180° pour compenser la capacité parasite. Tiré de [178].

Le diapason est excité électriquement par un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence connues. Dans les parties suivantes, on verra que ces grandeurs sont régularisées selon la topographie de l'échantillon. La tension est délivrée à la fois au diapason et à une (ou plusieurs) capacité(s) à travers le transformateur. La branche commune aux deux secondaires reçoit la somme des impédances provenant du diapason sur la première branche et celle des capacités sur la deuxième branche. Les deux secondaires sont branchés en opposition de phase pour que l'impédance des capacités placées sur la deuxième branche se soustraie à la capacité C_0 de la première branche. Généralement, le circuit introduit intrinsèquement des capacités (qualité du fil, son blindage, sa longueur, etc,...), il est alors simpliste de penser que placer un condensateur ayant une capacité C_0 sur la deuxième branche pour compenser la capacité C_0 du diapason suffit. C'est pourquoi, sur la branche de compensation, deux condensateurs sont branchés en parallèle : un condensateur à capacité fixe et un condensateur à capacité variable. Ce dernier va permettre un ajustement fin de la compensation qui est vérifiée par l'enregistrement de courbes de résonance du diapason.

Le signal provenant du diapason est envoyé vers un amplificateur jouant le rôle de convertisseur courant - tension (la résistance en rétro-action de cet amplificateur correspond à son gain) et est envoyé vers une détection synchrone pour permettre la régulation des grandeurs caractérisant le signal sinusoïdal d'excitation par des correcteurs à gains proportionnel et intégral (PI).

Ce montage reste valable quels que soient les modes d'utilisation de l'AFM, présentés dans la partie suivante.

4.2 Modes de fonctionnement de l'AFM utilisés

Nous avons utilisé deux modes de fonctionnement durant cette thèse : le mode modulation de fréquence et le mode modulation d'amplitude.

4.2.1 AFM diapason en mode modulation de fréquence

En AFM diapason en mode modulation de fréquence (FM-AFM), la régulation repose sur le décalage en fréquence qui s'établit quand la pointe collée sur le diapason est suffisamment proche de la surface pour détecter une interaction (voir figure 4.11).

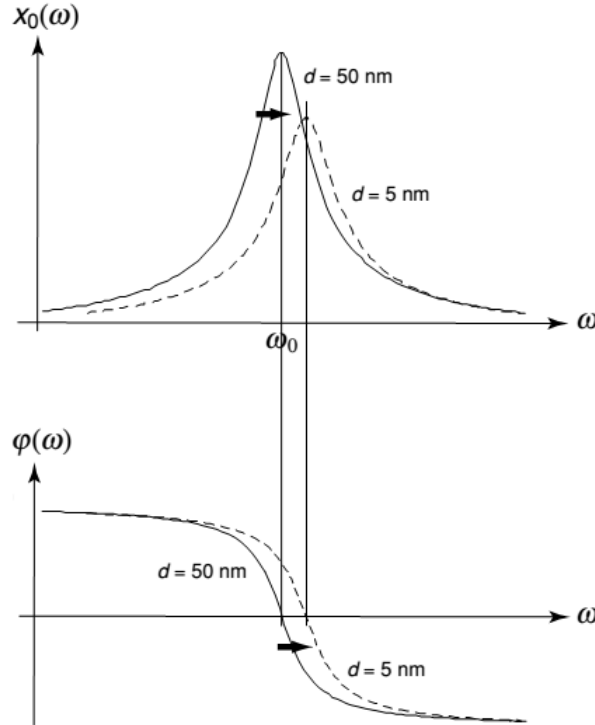


FIGURE 4.11: Courbes d'amplitude (en haut) et de phase (en bas) en fonction de la fréquence pour deux cas : la sonde est assez loin pour ne pas voir l'interaction ($d = 50$ nm) et la sonde est assez proche ($d = 5$ nm). Les deux courbes sont décalées en fréquence à cause de l'interaction. Extrait de [90].

Le principe est de choisir une fréquence de consigne f_c (légèrement plus grande que la fréquence de résonance f_0 du diapason libre) que le diapason atteindra et adoptera comme nouvelle fréquence de résonance dès qu'une interaction entre la pointe et l'échantillon apparaît. On impose à l'AFM de scanner l'échantillon en maintenant une différence de fréquence $\Delta f = f_c - f_0$ constante tout le long du scan.

En détectant les variations de hauteur (la pointe se rapproche ou s'éloigne de l'échantillon) pour maintenir cette différence de fréquence constante, il est possible de remonter à sa topographie. Pour cela, il faut avoir un système capable de mesurer la fréquence d'oscillation du diapason à chaque instant, de manière assez réactive, qui puisse maintenir à la fois une valeur d'amplitude et de phase constante et enfin, il faut être capable

de réguler la hauteur pointe échantillon comme tout microscope à sonde locale.

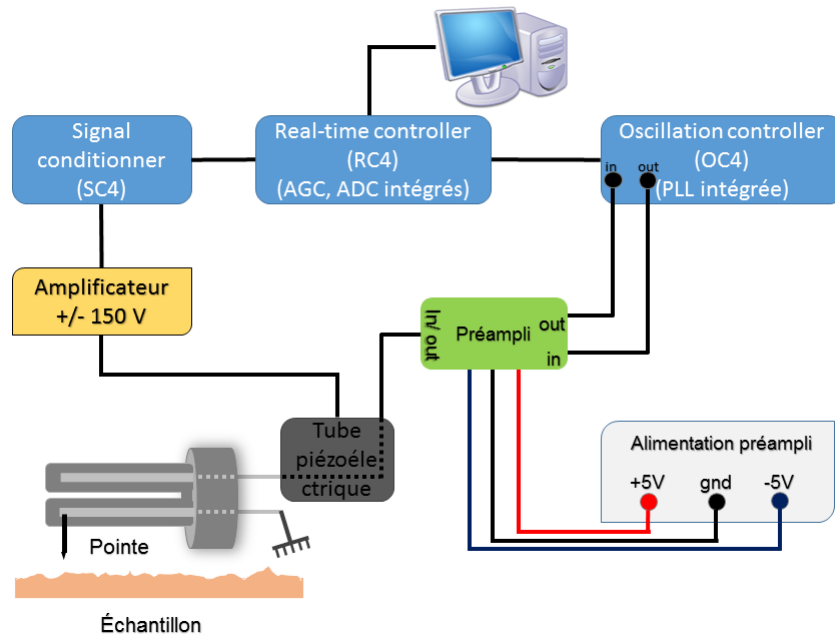


FIGURE 4.12: Principe de fonctionnement de l'AFM diapason en mode FM-AFM. Les différents éléments du schéma sont explicités dans la suite du paragraphe. Le circuit de compensation de la capacité parasite est inclus dans le pré-amplificateur.

La majorité des éléments d'asservissement et de contrôle font partie d'une solution commerciale proposée par Nanonis SPECS. Toutes les informations sont centralisées par un contrôleur temps réel (RC4) qui reçoit les données et qui envoie les commandes demandées par l'utilisateur. Un logiciel dédié permet de régler et de visualiser les différents paramètres de l'expérience (voir figure 4.12).

Excitation du diapason, régulation et détection des signaux provenant du diapason

L'excitation est délivrée au diapason via un générateur de fonctions sinusoïdales (OC4). Les consignes concernant l'amplitude et la fréquence de la sinusoïde d'excitation sont réglables par le logiciel et ces grandeurs sont régulées pendant le scan de la pointe.

La détection de la fréquence est effectuée par une boucle à verrouillage de phase (PLL pour *Phase Locked Loop*) (principe et utilisation en AFM détaillés en référence [179]). Cet élément permet de mesurer la fréquence dans le circuit et de comparer la phase du signal provenant du diapason à une phase de référence et de la maintenir à cette valeur

de référence. Dans notre cas, cette valeur de référence sera celle à résonance ($\pi/2$). L'écart de fréquence est quant à lui envoyé vers la régulation en hauteur (Automatic Distance Control, ADC) afin de maintenir Δf constante. L'amplitude est maintenue constante tout au long du balayage par une régulation en amplitude délivrée par l'AGC (Automatic Gain Control).

Chacune de ces trois entités (PLL, AGC et ADC) est associée à une boucle de régulation et à deux correcteurs : un correcteur à gain proportionnel et un correcteur à gain intégral. Au total, il est donc possible d'agir sur 6 gains différents pour assurer la régulation en FM-AFM. Les signaux sont récupérés par une détection synchrone (lock-in) qui intervient juste après la PLL. Ces deux éléments appartiennent aussi au module OC4 qui communique avec le RC4. Selon les informations reçues, le module RC4 donne l'ordre d'agir sur l'AGC et/ou l'ADC.

Le pré-amplificateur

L'utilisation directe du signal du diapason ne permet pas de réguler efficacement la distance pointe - échantillon : il ne peut pas délivrer un signal électrique suffisant pour servir directement de capteur de force. Afin d'assurer une détermination sensible de la distance pointe - échantillon, le diapason est associé à un pré-amplificateur. Sa mission est triple :

- amplifier le signal d'excitation,
 - assurer la compensation de C_0 (le circuit présenté en figure 4.10 est inclus dans ce pré-amplificateur),
 - amplifier le signal provenant du diapason traduisant l'interaction avec la surface.
- Une photographie du pré-amplificateur (démonté) est présentée en figure 4.13.

Le circuit est assez complexe et regroupe de nombreux composants électroniques. La raison d'une telle complexité est due à la réalisation de fonctions d'amplification sans résistances afin de ne pas perdre en bande-passante avant d'arriver à la PLL.

Mouvement de la pointe et scan de l'échantillon

Comme en STM et en *Nano-EFISHG*, le mouvement latéral de la pointe est assuré par des cales piézoélectriques. Le mouvement en hauteur est quant à lui effectué au moyen d'un moteur pas à pas (permettant un mouvement grossier, inactif durant le balayage de la pointe) associé à une cale piézoélectrique dont le mouvement est asservi sur une consigne de fréquence de résonance constante (f_c définie plus tôt), ce qui fournit l'information sur la topographie. Le moteur est contrôlé par un module extérieur aux modules Nanonis (le moteur et son module de commande ne sont pas représentés sur la figure 4.12) et peut aussi être contrôlé par l'interface informatique utilisée par l'expérimentateur. La cale piézoélectrique utilisée est un tube piézoélectrique permettant d'assurer les déplacements selon les directions X et Y (dans le plan de l'échantillon)

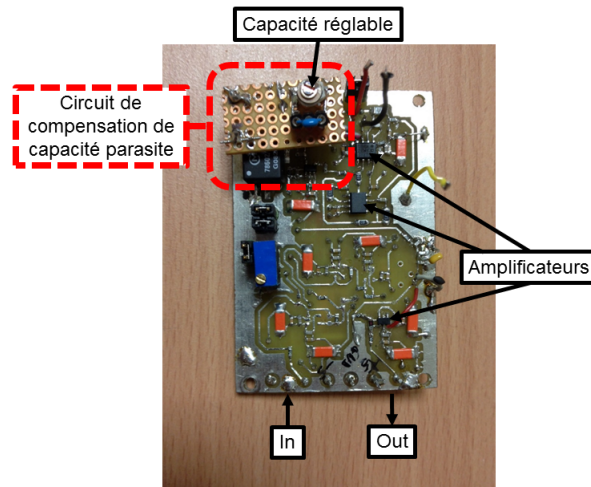


FIGURE 4.13: Circuit imprimé du pré-amplificateur utilisé en mode FM-AFM. Le circuit de compensation de la capacité parasite C_0 est intégré au circuit.

et selon Z (l'axe perpendiculaire à l'échantillon). Les tensions utilisées pour l'excitation des directions du tube sont issues d'un autre module de l'électronique de contrôle Nanonis (SC4, module de traitement de signaux, composé de huit entrées et de huit sorties analogiques). 3 sorties du SC4 sont dédiées à la commande du mouvement de la cellule piézoélectrique, une pour chaque direction. Ces sorties délivrent des tensions comprises entre -10 V et 10 V et doivent donc être amplifiées pour atteindre les tensions de $\pm 150\text{ V}$ nécessaires à produire les amplitudes de mouvement de céramique requises. L'amplificateur utilisé est développé en interne par François Thoyer (CEA Saclay, SPEC). Avec cet amplificateur, il est possible de réaliser des images de $7\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ et d'obtenir un débattement en Z de $\pm 1,125\ \mu\text{m}$.

Ce tube piézoélectrique porte un porte-sonde qui accueille le diapason. Ce porte-sonde est aussi l'intermédiaire qui achemine à la fois le signal d'excitation issu du pré-amplificateur et le signal du diapason vers le pré-amplificateur (schématisé en figure 4.14). Le tout est positionné dans une structure qui constitue ce qu'on appellera par la suite une tête AFM (voir figure 4.14).

La tête est posée sur un support en forme de tripode équipé de deux vis micrométriques pour incliner la tête AFM afin de rapprocher ou d'éloigner la pointe de l'échantillon. Ce tripode est plaqué sur un support " trait-point " (au niveau de l'appui des vis micrométriques) aimanté pour davantage de stabilité mécanique (voir figure 4.15).

Une vue de côté permettant d'apprécier la distance pointe-échantillon est présentée en figure 4.16. L'approche grossière de la pointe par les vis micrométriques est complétée par une auto-approche au moyen du moteur pas-à-pas et du tube piézoélectrique. L'objectif de cette phase est de placer la pointe orthogonale par rapport l'échantillon en

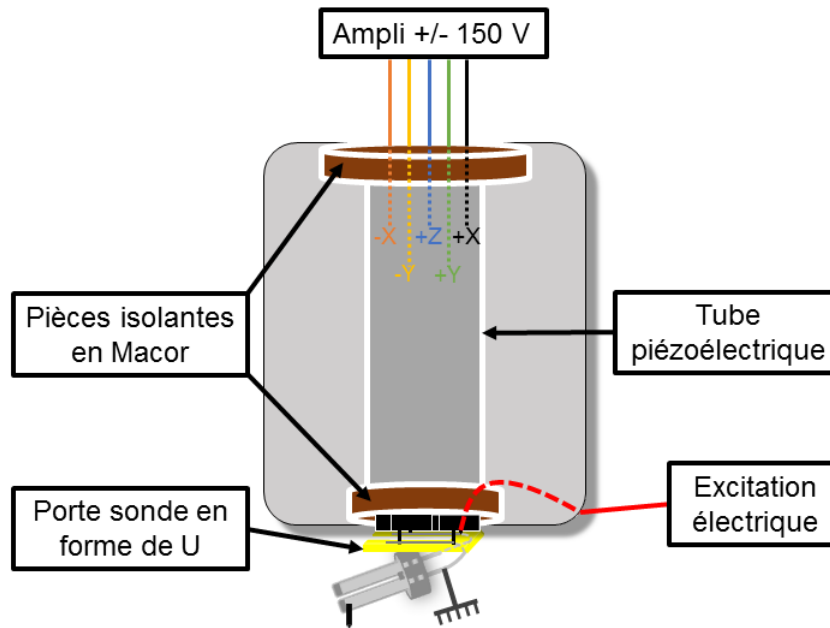


FIGURE 4.14: Schéma de l'intérieur de la tête AFM utilisée. L'élément central est le tube piézoélectrique qui permet des déplacements nanométriques selon X, Y et Z. C'est aussi par cette tête que passe le câble amenant l'excitation électrique du diapason.

prévision de l'utilisation de cette pointe en *Nano-EFISHG*. La pointe ne le sera jamais parfaitement, cependant la placer la plus perpendiculaire possible sera très important pour le scan AFM et la technique de *Nano-EFISHG*. Une autre difficulté inhérente à ce système est de prédire exactement l'endroit où la pointe va se trouver à la fin de l'approche : la trajectoire de la pointe lors de l'approche n'est pas purement verticale (comme sur le système de *Nano-EFISHG* présenté au chapitre 2) mais décrit un arc de cercle lors de l'approche puisque le moteur pas à pas est placé sur l'un des pieds du tripode comme le montre la figure 4.15.

Les figures 4.16a et 4.16b montrent l'approche de la pointe à deux instants différents. Dans le cas de la figure 4.16a, la pointe n'est pas encore approchée et elle l'est dans la figure 4.16b. Le reflet de la pointe sur l'échantillon permet de juger grossièrement à la caméra la distance pointe-échantillon.

Exemple d'images obtenues

Nous avons utilisé un réseau de calibration comme objet de référence. Il s'agit d'un substrat de silicium sur lequel a été gravé un réseau. Ce réseau a une hauteur de 110 nm, une périodicité de $3 \mu\text{m}$ et un rapport cyclique de 1/2 comme schématisé sur la figure 4.17a. Un exemple d'image de réseau obtenu avec l'AFM est présenté en figure 4.17b.

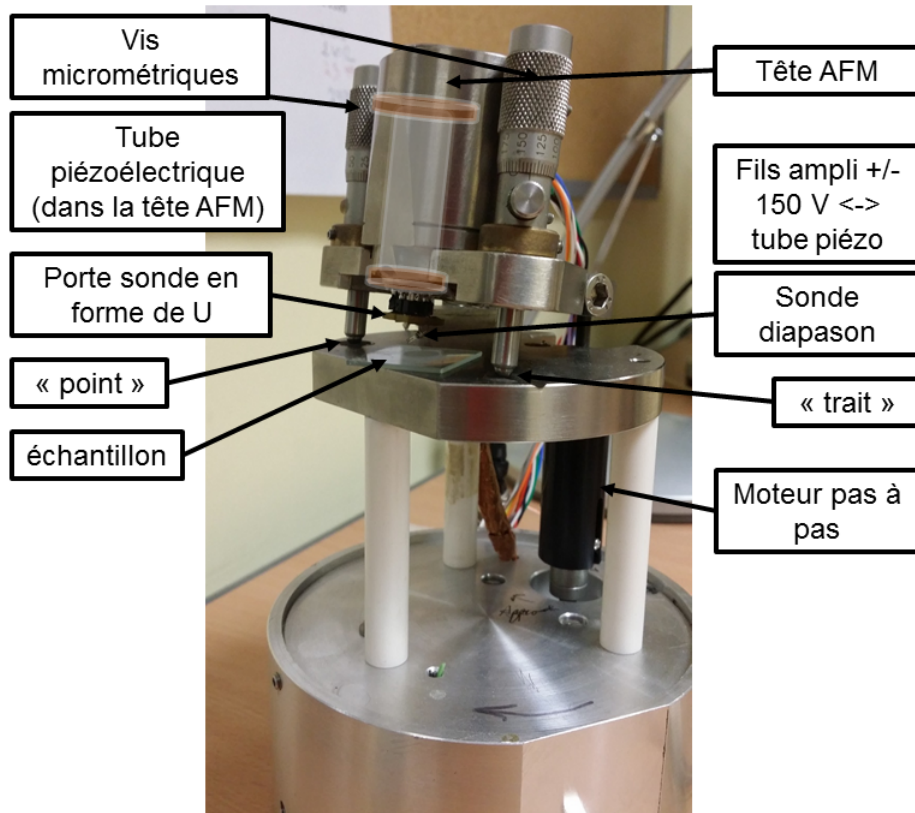


FIGURE 4.15: Photographie du tripode qui accueille la tête AFM. La structure du microscope AFM est entièrement présentée.

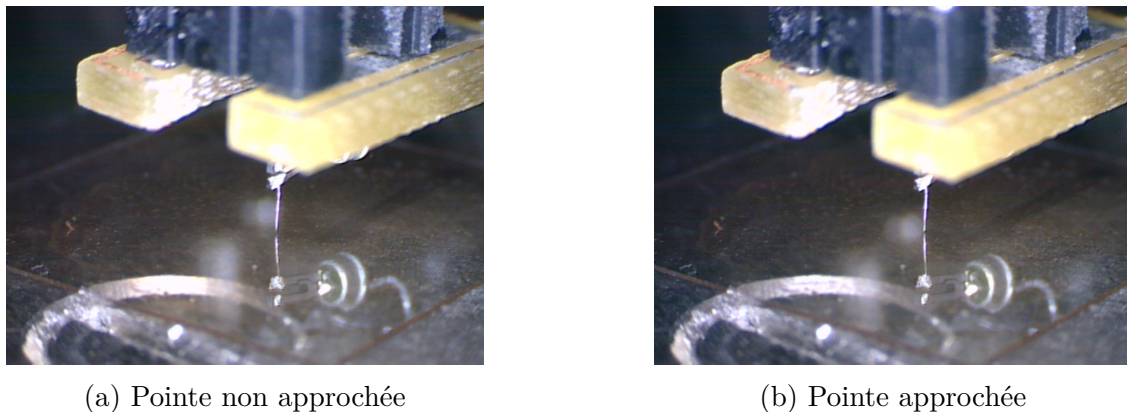
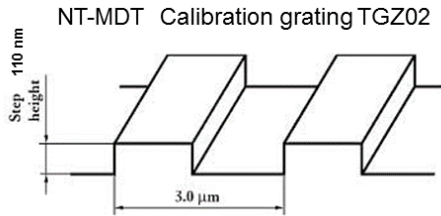
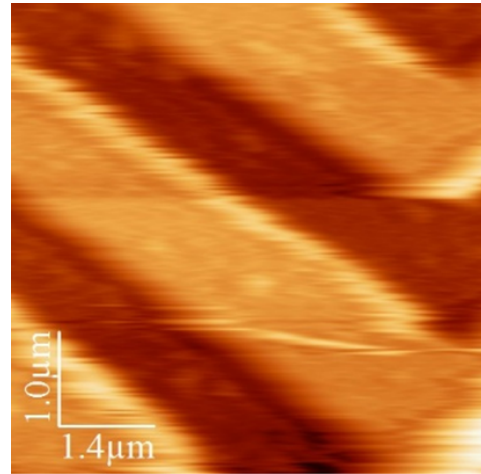


FIGURE 4.16: Images (vue de côté) montrant deux étapes de l'auto-approche (la différence se remarque au niveau de la pointe et son reflet sur l'échantillon).



(a) Plan de l'échantillon du réseau de calibration utilisé. Tiré de la fiche technique du site de NT-MDT, fournisseur de cet étalon de calibration.



(b) Scan du réseau de calibration en mode FM-AFM. Traité avec le logiciel WSxM [180].

FIGURE 4.17: Réseau de calibration utilisé pour tester les performances de l'AFM diapa-son.

Imager les " marches " du réseau, comme toute variation brutale de topographie, est difficile à réaliser en AFM. Cette discontinuité sur la hauteur oblige la pointe à s'adapter assez vite à cette différence de topographie. Une erreur sur la régulation (même sur une seule des boucles de rétroaction) va donner un effet " parachute " sur l'image : au lieu d'être instantané, le changement de hauteur à la surface de l'échantillon va s'étendre jusqu'à quelques centaines de nm. Il est possible de rendre le système plus réactif notamment avec les correcteurs PI de l'ADC. Une régulation trop forte peut néanmoins faire osciller la pointe. Même avec une régulation optimisée, il peut subsister sur l'image un effet " parachute " sur l'image. De plus, l'image AFM obtenue est le résultat d'une convolution entre la topographie de la surface et la forme de la pointe : plus l'apex de la pointe est fin, plus la résolution latérale est bonne (figure 4.18).

Les pointes que nous obtenons en attaque électrochimique ont un rayon de courbure proche de 50 nm (exemple d'une image MEB en figure 4.19). A titre de comparaison, celui des pointes sur cantilever utilisées au chapitre 3 ont un rayon de courbure de 6 nm donné par son fabricant (ACTA, APPNano).

Généralement, il y a un décalage entre l'image aller et l'image retour. On peut le voir facilement en comparant le profil en hauteur sur l'aller et sur le retour d'une même ligne. La figure 4.20 en présente un exemple. Cet écart peut s'expliquer par la dérive de la céramique piézoélectrique et par son hystérèse qui finalement, jouent aussi sur la formation de l'image.

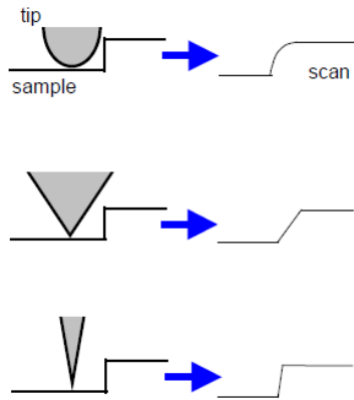


FIGURE 4.18: Effet de la taille de l'apex de la pointe sur le scan de l'échantillon obtenu : on a une convolution de la forme de la pointe par celle de la surface. Image extraite de [181].

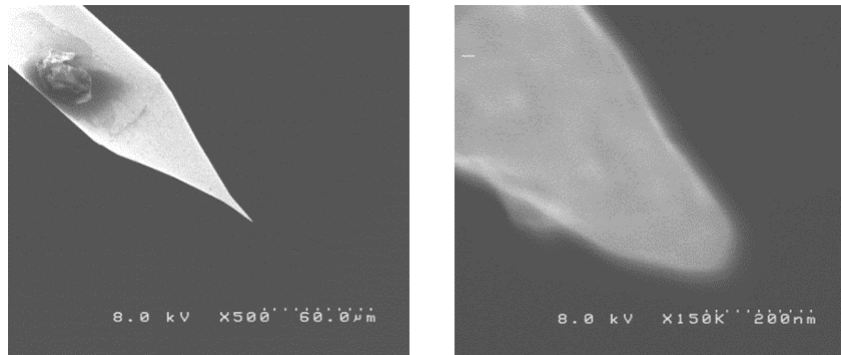


FIGURE 4.19: Exemple d'images MEB (et zoom sur l'apex) d'un pointe Pt/Ir obtenue par attaque électrochimique.

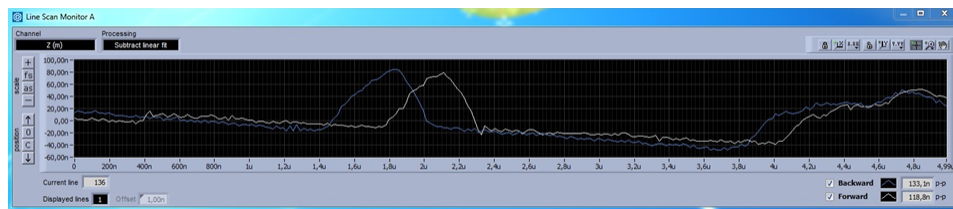


FIGURE 4.20: Impression d'écran de la fenêtre " Line scan " du logiciel Nanonis. Le profil de l'aller est symbolisé en blanc, celui du retour en bleu. On remarque un décalage entre l'aller et le retour.

Ce mode est finalement très compliqué à utiliser puisqu'il se base sur 3 boucles d'asservissement différentes qui doivent corriger les nombreux paramètres assez rapidement.

Nous avons cherché à simplifier le mode de scan en nous intéressant au mode modulation d'amplitude.

4.2.2 AFM à diapason en mode modulation d'amplitude

En AFM diapason en mode modulation d'amplitude (AM-AFM), la régulation pointe échantillon se fait par l'intermédiaire d'un changement d'amplitude d'oscillation du diapason. La fréquence d'oscillation choisie est cette fois-ci constante et est légèrement décalée de la fréquence de résonance de la sonde.

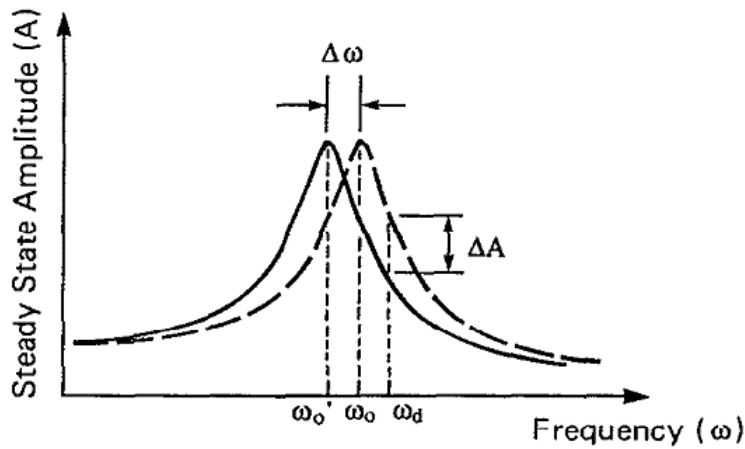


FIGURE 4.21: En AM-AFM, le diapason est excité à une fréquence ω_d légèrement décalée de la fréquence de résonance ω_0 . Quand un gradient de force est détecté, la fréquence de résonance se décale de ω_0 à ω'_0 s'accompagnant d'une variation d'amplitude ΔA . Extrait de [166].

Ainsi, aucune régulation ni sur la fréquence d'oscillation du diapason (puisque'elle reste constante), ni sur son amplitude d'oscillation (puisque c'est elle qui est utilisée dans ce mode, il ne faut pas qu'elle soit imposée à une valeur particulière) n'est nécessaire. C'est pourquoi, la PLL et l'AGC ne trouvent plus d'utilité dans ce mode. Nous avons donc deux boucles (et 4 paramètres) de moins à gérer. Suite à différents problèmes rencontrés (fonctionnement complexe de l'électronique pré-existante qui présentait un composant défectueux), le pré-amplificateur de la partie précédente a été redéfini pour être simplifié. La façon de placer la pointe et la phase de scan sera inchangée. L'oscillation du diapason est modifiée par l'interaction pointe-échantillon, ce qui fait diminuer son amplitude d'oscillation. La consigne d'entrée pour l'approche et le scan est donc une amplitude d'oscillation inférieure à l'amplitude d'oscillation hors interaction.

Il est courant de choisir une amplitude de consigne qui est environ égale à 80% de la consigne hors interaction.

Modification du circuit électrique

La grandeur électrique importante provenant du diapason est son impédance puisque le signal électrique issu du diapason est directement lié à son amplitude d'oscillation. Une simple résistance va nous permettre de récupérer l'information sur l'amplitude d'oscillation du diapason. La tension aux bornes de cette résistance est envoyée à une détection synchrone (synchronisée avec la fréquence délivrée par le module OC4 pour l'excitation) commerciale (EG&G Princetown Applied Research. Model 5209) avec un filtre (bande passante réglable) et un amplificateur (gain réglable) intégrés. Nous avons testé deux configurations expérimentales qui sont représentées en figure 4.22 :

- soit nous ne nous servons pas du lock-in externe, mais juste de ses fonctions d'amplification et de filtre. Dans ce cas, nous utiliserons le lock-in du module OC4 de la Nanonis mais pas la PLL (cas représenté en pointillés et tirets violets sur la figure 4.22).
- soit nous nous servons du lock-in externe pour traiter entièrement le signal issu du diapason. La sortie de ce lock-in est connectée à une entrée du module SC4 qui est initialement dédiée à l'entrée de la mesure du courant tunnel en STM (cas représenté en tirets rouges sur la figure 4.22.)

Dans le cas où le lock-in extérieur est utilisé, la sortie du lock-in ne peut plus se brancher au module OC4 puisque le signal est déjà démodulé. C'est pourquoi, une entrée du module SC4 est utilisée.

Dans tous les cas, les modules OC4 et SC4 sont connectés au RC4 et donc à l'ADC pour réguler la distance pointe - échantillon. Nous pouvons donc indifféremment utiliser n'importe lequel des cas de figure énoncés ci-dessus. Ils donnent d'ailleurs des résultats similaires.

Dans ce mode, seule la hauteur est à réguler via les correcteurs de l'ADC. Nous obtenons des images de réseaux beaucoup plus nettes et fidèles comme le montrent les images de la figure 4.23.

Après avoir vérifié le bon fonctionnement de l'AFM dans cette nouvelle configuration, les nanofils du chapitre 3 sont repris et imagés avec ce mode AM-AFM. Les images obtenues ne sont cependant pas satisfaisantes, la convolution de la pointe a sûrement un effet trop important sur de tels objets : leur largeur est inférieure à 200 nm, de l'ordre du rayon de courbure de la pointe (voir 4.24).

Des mesures avec une pointe de plus petit rayon de courbure ont été menées.

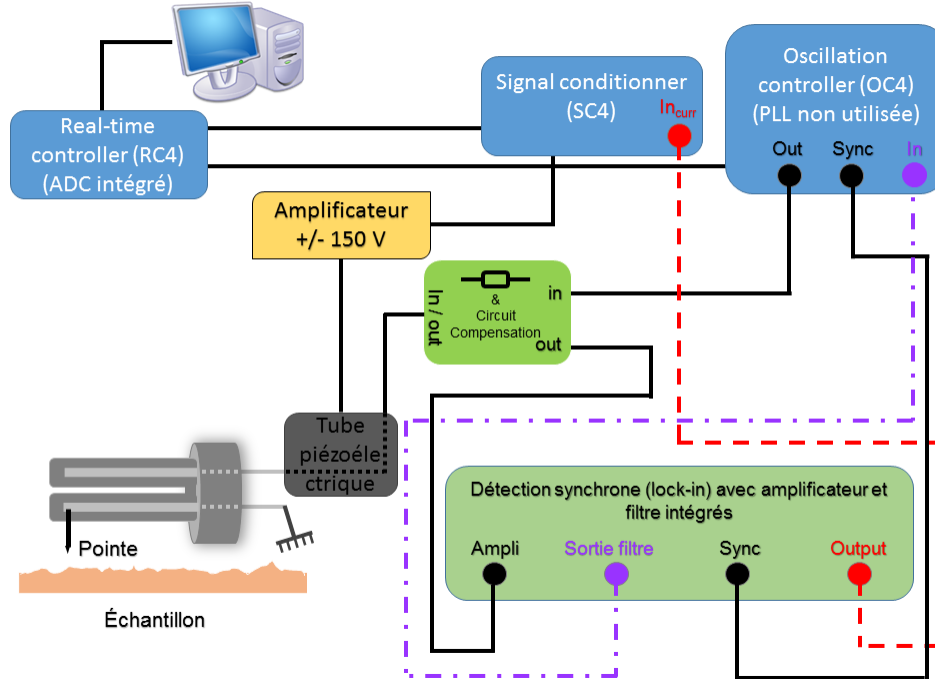


FIGURE 4.22: Principe de fonctionnement de l'AFM diapason en mode AM-AFM. Deux conditions d'utilisation sont possibles selon qu'on utilise ou non un lock-in externe, représentées respectivement par les branchements en tirets rouges et par les branchements en tirets et pointillés violets.

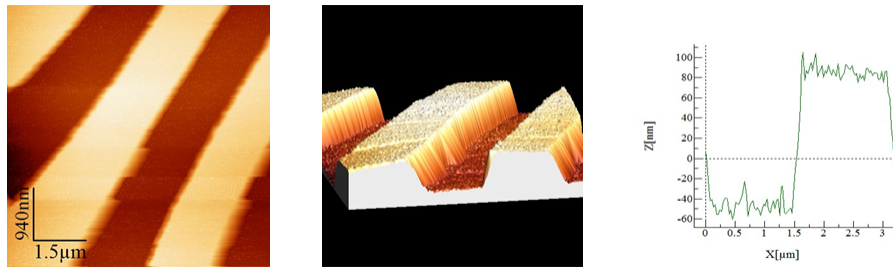


FIGURE 4.23: (Gauche) Scan du réseau de calibration en mode AM-AFM. (Centre) Reconstruction 3D du réseau de calibration. (Droite) Coupe de hauteur effectuée sur une période du réseau parallèle à l'axe du réseau. Traité avec le logiciel WSxM [180].

Mesures en AM-AFM avec une pointe de plus petit apex

La pointe utilisée a été fabriquée par Laurent Pham-Van (CEA Saclay, SPEC). Sa méthode de fabrication de pointe s'applique aux fils de tungstène. Elle requiert une attaque électrochimique assez longue (1 journée / pointe). Les conditions d'attaque sont beaucoup plus contrôlées et sont adaptées en temps réel. L'apex de la pointe est

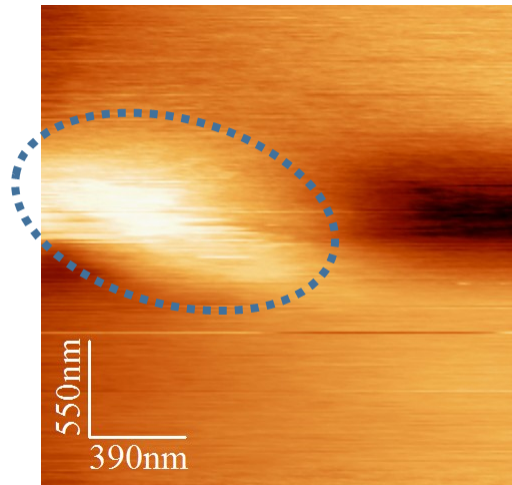


FIGURE 4.24: Image d'un nanofil avec une pointe Pt/Ir en mode AM-AFM. Les pointillés bleus entourent ce qui semblerait être un fil. La pointe a un apex trop grand pour avoir une bonne résolution latérale. Traité avec le logiciel WSxM [180].

plus réduit (< 10 nm, comparable aux rayon de courbure des pointes sur cantilever du chapitre 3), ce qui conduit à des images où l'effet de la convolution est moins marqué (voir figure 4.25).

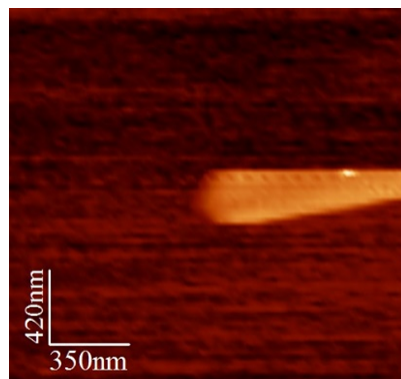


FIGURE 4.25: Scan d'un nanofil d'or tronqué, sûrement dû à une instabilité mécanique. Traité avec le logiciel WSxM [180].

La stabilité mécanique sur l'image 4.25 n'était pas optimisée : au milieu du scan d'un fil, nous passons d'une ligne où la pointe sonde le fil à un ligne où la pointe ne sonde plus rien. La pointe (ou alors l'échantillon) a dû se déplacer. Il a fallu revoir certains aspects mécaniques que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit.

L'AFM diapason est opérationnel, l'étape suivante consiste à le coupler sur le mi-

croscopie inversé de façon à pouvoir l'utiliser soit pour la caractérisation de topographie, soit en imagerie SNOM *Nano-EFISHG*.

4.3 Nouveau montage et mise en œuvre expérimentale

La tête AFM présentée dans la partie précédente remplace la tête STM. A terme, le principe de la technique de *Nano-EFISHG* pourra être illustré comme présenté sur la figure 4.26.

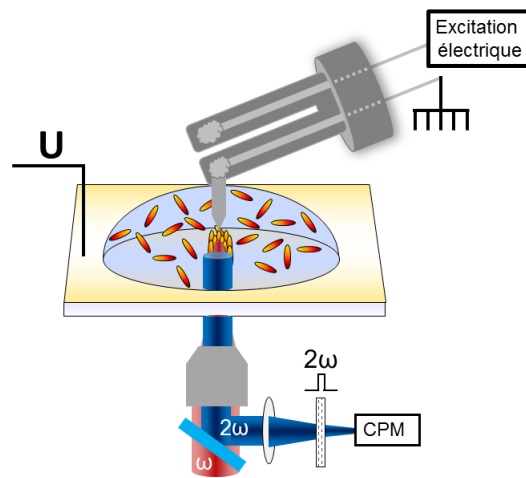


FIGURE 4.26: Principe de la technique d'*EFISHG localisé* avec une sonde AFM diapason.

L'adaptation de l'AFM diapason a demandé des modifications au niveau des platines de translation du microscope et au niveau du chemin optique du laser d'excitation.

4.3.1 Accueil de la tête AFM diapason sur le microscope inversé

La structure qui maintenait le porte-pointe de la pointe STM est supprimée. Cette structure permettait la translation grossière en X et en Y (si on réutilise les axes définis au chapitre 2) via des vis micrométriques ; chacune est associée à une plaque épaisse. Cette configuration surélevait la pointe STM, elle pouvait cependant être rapprochée par la course du moteur pas à pas. Avec la nouvelle tête AFM, surélever autant la pointe n'est pas possible pour plusieurs raisons :

- à cause d'un soucis d'encombrement, un nouveau moteur pas à pas est installé et se trouve au-dessus du tripode (il n'y pas la place de le mettre en-dessous puisqu'il y a le microscope inversé). La course de ce nouveau moteur pas à pas est beaucoup plus réduite,
- les déplacements en Z induits par les vis micrométriques - qui sont sur deux des pieds du tripode - sont aussi limités, ne permettant pas d'approcher suffisamment la pointe de l'échantillon (surtout dans le cas où l'échantillon est une lamelle de verre),
- le tripode doit être le plus à l'horizontale possible lors du scan, comme rappelé précédemment.

Toutes ces limitations obligent à limiter la distance maximale entre la pointe et l'échantillon : nous avons choisi d'installer une plaque comprenant une platine de translation pour les réglages dans l'axe X. Cette plaque a été usinée par Sylvain Foucquart (CEA Saclay, NIMBE) et est creusée sur un côté jusqu'à son centre afin de laisser l'espace nécessaire pour laisser passer la pointe et son porte-pointe et aussi pour avoir une vue de côté permettant d'apprécier la distance pointe-échantillon. De plus, c'est aussi cette plaque qui accueille le tripode de la tête AFM diapason, elle est creusée d'un " point " et d'un " trait " pour pouvoir poser le tripode (voir schéma en figure 4.27). Un dernier élément, le " plan " (qui est la plaque elle-même) est utilisé pour assurer une bonne stabilité mécanique en complément du " trait " et du " point ". Le tripode est plaqué à cette plaque par un ressort.

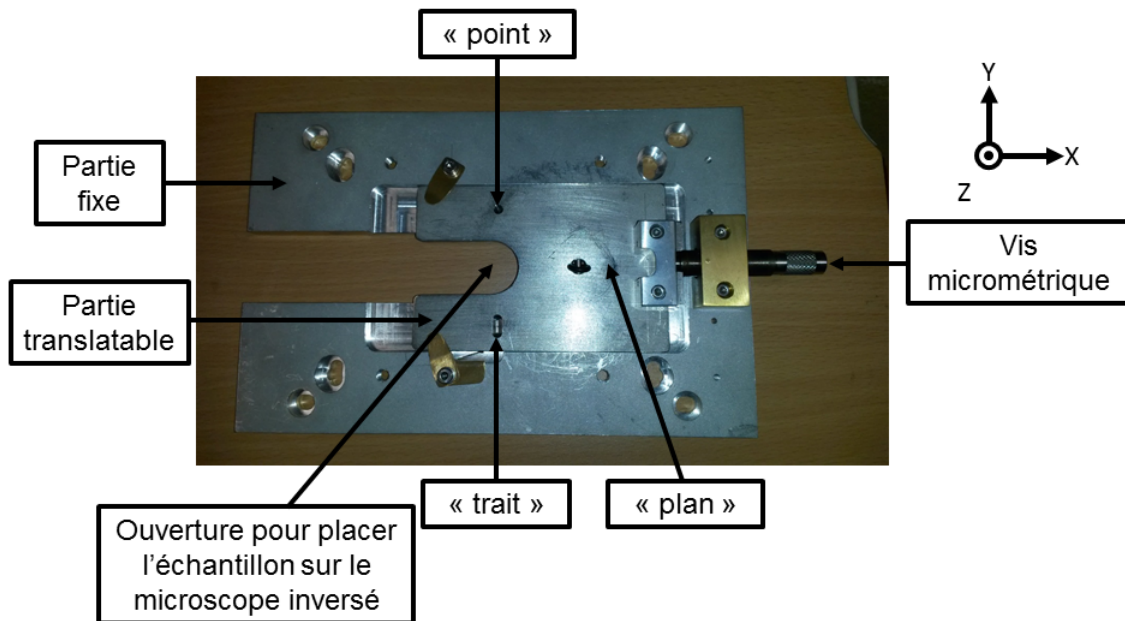


FIGURE 4.27: Photographie de la nouvelle plaque de translation en X de la pointe. Un trait et un point sont usinés sur la partie translatable de la plaque, accueillant le tripode et la tête AFM.

Une partie de cette plaque est translatable dans la direction X par une vis micrométrique et le reste est fixe et est vissée à une autre partie du microscope. Le réglage dans la direction Y est ajusté via un mouvement du faisceau laser et fait l'objet de la partie suivante.

La figure 4.28 présente le montage expérimental en assemblant le reste du microscope AFM sur cette plaque.

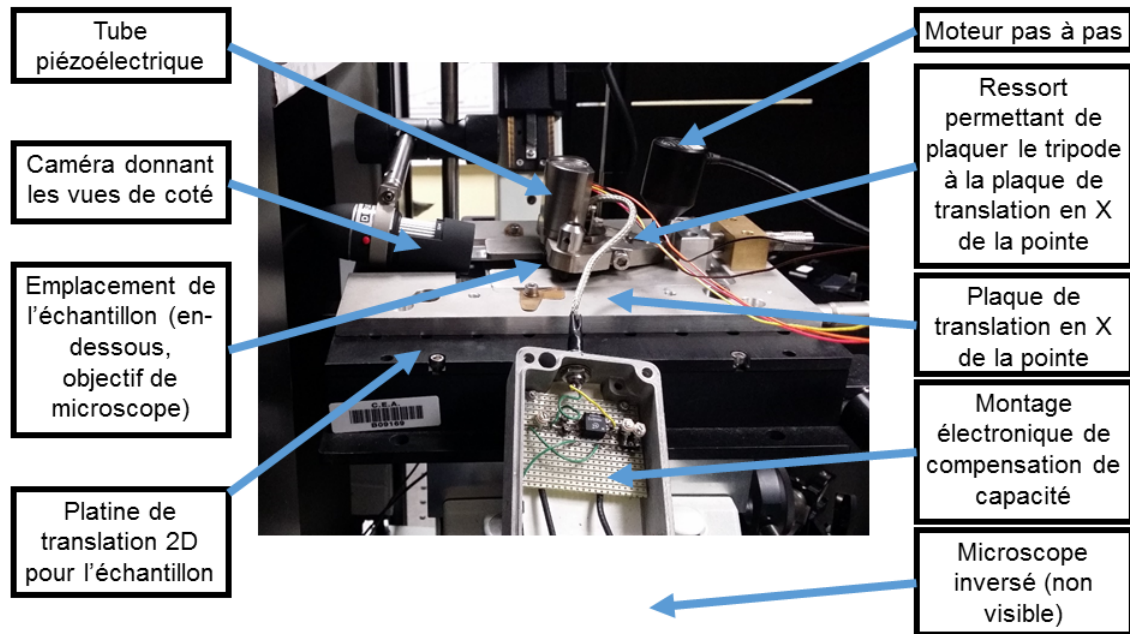


FIGURE 4.28: Adaptation du microscope AFM diapason sur le microscope inversé.

4.3.2 Nouveau montage optique

La translation dans la direction Y est aussi nécessaire pour pouvoir aligner la pointe avec le laser. Au vu de ce qu'il a été dit dans la partie précédente, cette translation ne peut plus s'accomplir par un mouvement de la pointe dans la direction Y. A la place de la pointe qui se déplacerait dans la direction Y, nous avons décidé que ce serait le laser qui serait balayable selon la direction Y. Ce balayage en Y du laser est accompli au moyen d'un support de miroir rotatif (Newport AG-PR100). En tournant autour de son axe, la direction du pointé du faisceau est modifiée. L'étendue angulaire de la direction du pointé du faisceau est limitée par la taille de l'orifice d'entrée au niveau du statif de microscope. Afin de conserver une incidence normale du faisceau sur l'échantillon, le système de rotation est placé dans le plan focal arrière de l'objectif. Pour des raisons pratiques, le miroir rotatif n'est pas couplé directement dans le plan focal arrière de

l'objectif. Un afocal sert à la fois d'intermédiaire pour ce couplage et sert aussi à dilater la taille du faisceau (voir figure 4.29).

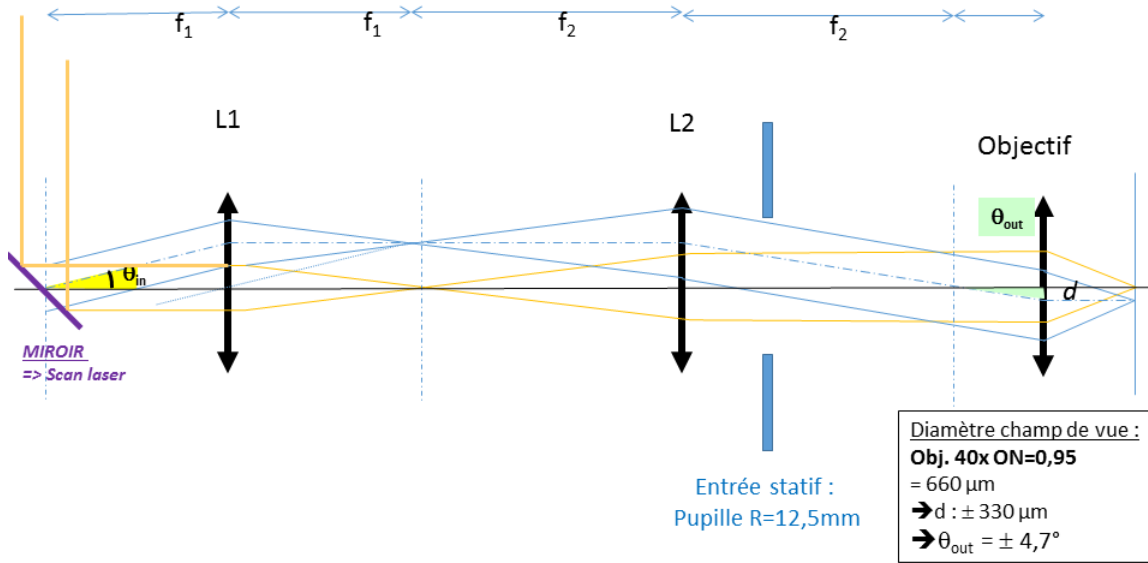


FIGURE 4.29: Montage optique pour ajuster le réglage pointe/laser selon la direction Y tout en gardant une incidence normale à l'échantillon. En tenant compte de l'entrée du statif, le miroir peut être tourné sur son axe sur une plage d'une dizaine de degrés. L'afocal permet de coupler ce miroir à l'objectif et permet aussi de dilater le faisceau laser ($f_1 = 100 \text{ mm}$ et $f_2 = 200 \text{ mm}$).

Placer ce système afocal avant le miroir rotatif aurait limité le débattement du miroir en rotation et donc limité la gamme de déplacement en Y disponible. Il faut prendre en compte la limitation géométrique de la taille de l'orifice d'entrée du statif par rapport à l'expansion du faisceau laser pour remplir la pupille de l'objectif. Afin d'obtenir le balayage en Y avec la course du laser la plus grande possible tout en couvrant la pupille de l'objectif, il a été nécessaire de rapprocher la deuxième lentille de l'afocal (L2 sur la figure 4.29) de l'objectif du microscope. C'est pourquoi, à la différence du banc expérimental initial (voir chapitre 2), les ports entrée/sortie pour le laser au niveau du microscope ont été inversés (voir figure 4.30).

Le problème de la différence de hauteur entre la sortie de la cavité laser et l'entrée du statif a été résolu par la mise en place d'un périscope : il s'agit de deux miroirs inclinés à 45° séparés d'une distance correspondant à celle entre les deux orifices d'entrée et de sortie du statif du microscope (illustré sur la figure 4.31).

Il a fallu apporter quelques modifications au montage expérimental. Cette nouvelle configuration est présentée en figure 4.32.

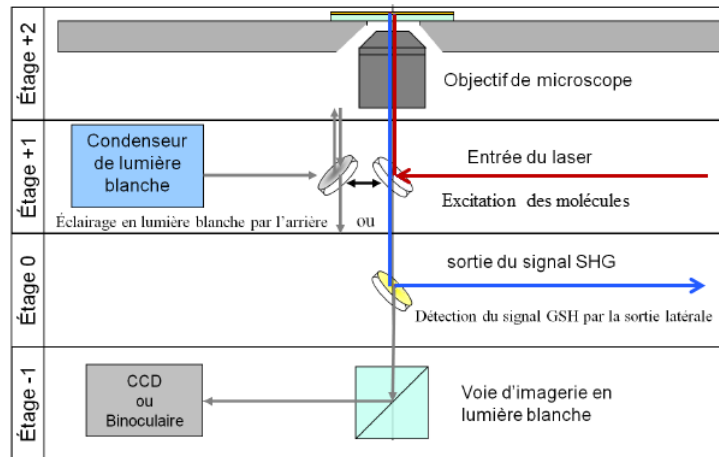


FIGURE 4.30: Intérieur du statif de microscope. Inversion de l'entrée et de la sortie du laser par rapport au chapitre 2.

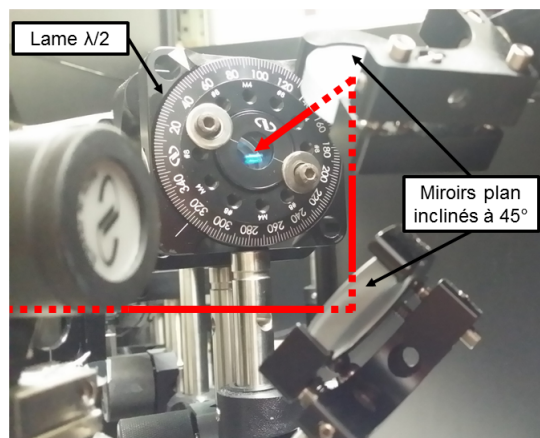


FIGURE 4.31: Photographie des deux miroirs plan formant le périscope.

Le principe de détection reste le même que sur le montage précédent. Une tension est appliquée entre l'échantillon conducteur et la pointe (une des électrodes du diapason servant de masse). Le CPM est branché à une entrée numérique du module SC4 afin de centraliser toutes les étapes de l'expérience d'*EFISHG localisé* sur le logiciel d'interface de la Nanonis.

Pour obtenir un premier alignement grossier de la pointe et du laser, on se sert de la diffraction du laser par la pointe lorsqu'elle passe au-dessus de l'objectif (voir figure 4.33).

L'expérience d'*EFISHG localisé* associée à l'information sur la topographie est effectuée en deux temps. Dans un premier temps, un scan de l'échantillon avec la pointe AFM est enregistré pour récupérer les informations sur la topographie. Dans un second

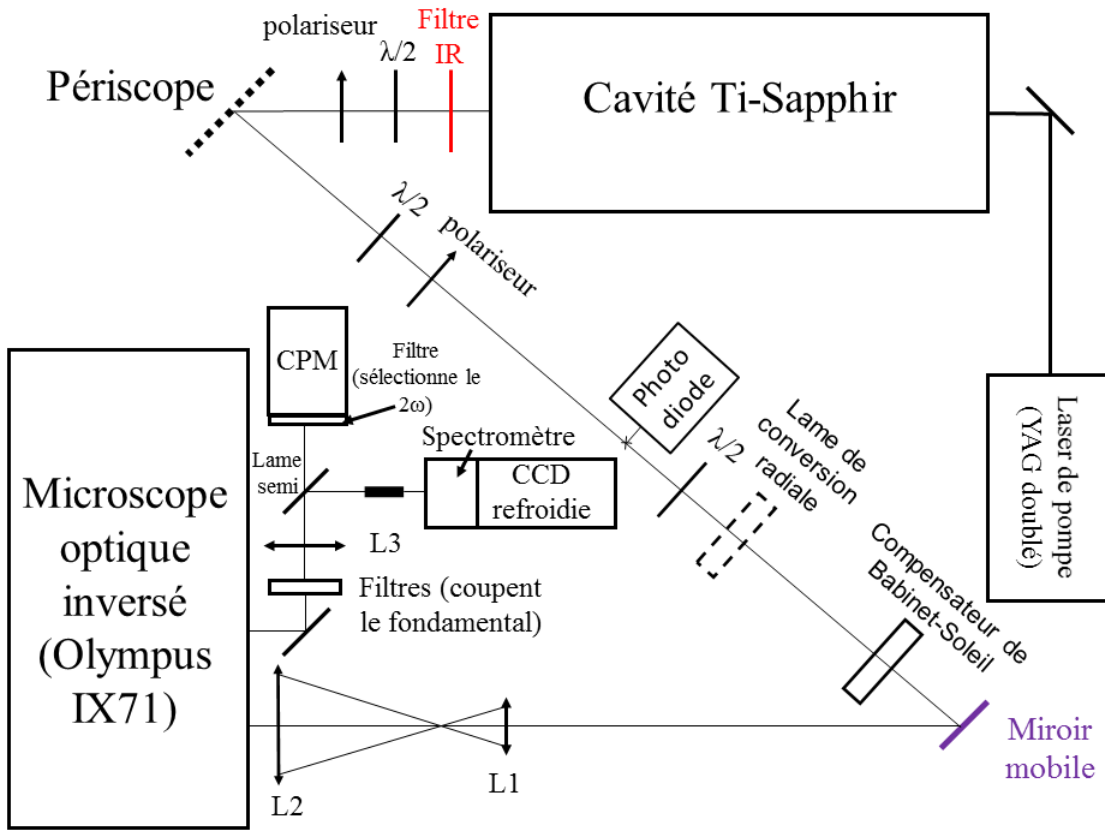


FIGURE 4.32: Nouveau montage expérimental optique pour l'adaptation du microscope AFM diapason (vue de dessus).

temps, la pointe est éloignée et une gouttelette de solution contenant les molécules est déposée sur le substrat. La pointe est approchée à nouveau et la procédure d'alignement de la pointe avec le laser du chapitre 2 est reprise.

Ces deux étapes sont effectuées successivement car lors de la procédure d'*EFISHG localisé*, la pointe trempe dans un liquide et est éloignée de 500 nm de la surface de l'échantillon. Dans ce cas précis, la distance est trop importante pour pouvoir effectuer un balayage AFM, l'interaction étant perdue. De plus, la viscosité du liquide va complètement freiner les oscillations de la pointe (ce qui va se répercuter sur le signal issu du diapason), diminuant grandement le facteur de qualité Q .

Suite à des problèmes au niveau de l'excitation laser, le protocole n'a pas pu être mené à terme. La suite de la procédure n'a donc pas pu être poursuivie. Elle le sera dès que possible.

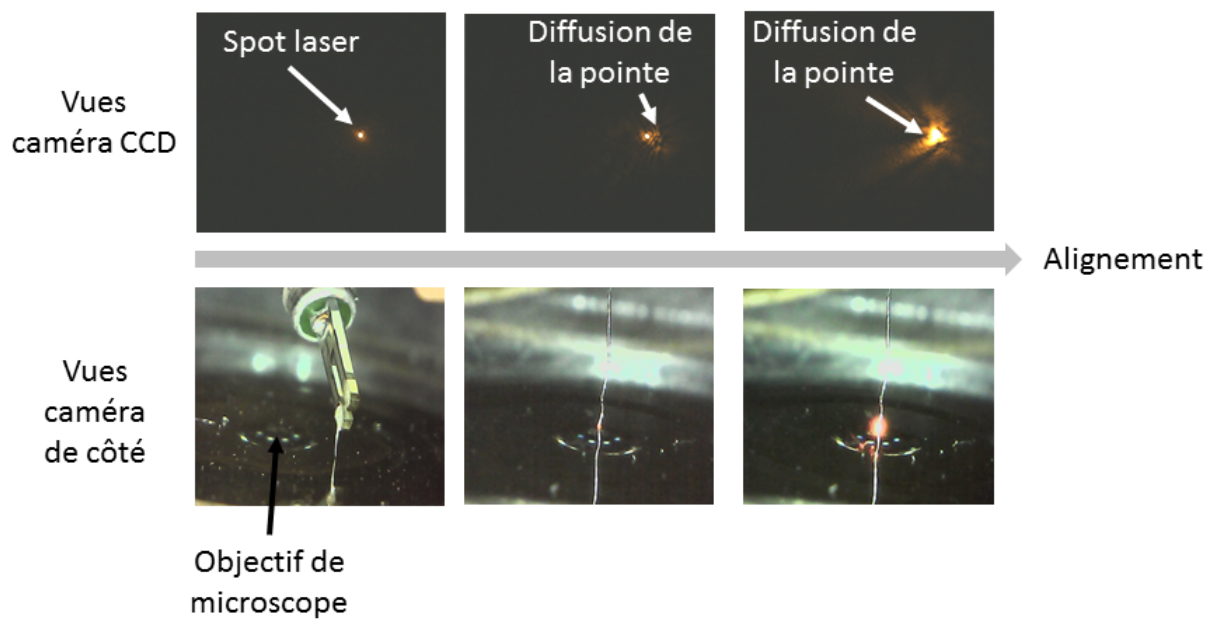


FIGURE 4.33: Convergence vers un réglage grossier de l'alignement pointe - laser. L'alignement est déterminé par la diffusion de la pointe qui est observée et est superposée au spot laser sur la caméra CCD qui permet une vue de dessous.

Conclusion

Afin d'obtenir des images de topographie corrélées à des images issues de *Nano-EFISHG*, un AFM diapason est installé à la place de la tête STM. L'AFM apporte l'information sur la topographie et impose une régulation de la distance pointe-échantillon. L'utilisation d'un diapason permet une détection sensible de l'interaction entre la pointe et l'échantillon au travers de son facteur Q élevé et de la grande rigidité de ses bras (ce qui permet des amplitudes d'oscillation assez faibles comparées à celle des cantilevers). De plus, le diapason est un élément compact et qui ne nécessite pas de rajouter un système optique pour mesurer les forces d'interaction. Cette caractéristique des diapasons nous est très utile : nous ne rajoutons pas de bruit à notre mesure de signal SHG.

En accrochant une pointe au bout d'un diapason, une sonde AFM est ainsi créée. Ce type d'AFM profite de la nature piézoélectrique des diapasons en quartz puisqu'ils sont excités par voie électrique et la mesure de force est aussi obtenue par voie électrique après détection de la variation des conditions d'oscillation du diapason.

Nous avons reconfiguré un AFM développé par un autre chercheur du laboratoire. L'AFM fonctionnait à la base en mode modulation de fréquence et pour davantage de simplicité, nous l'avons réadapté en mode modulation d'amplitude. Des mesures effectuées sur des réseaux de calibration puis sur des nanofils ont permis de confirmer que l'AFM en mode AM-AFM fonctionne correctement. Cette modification électronique s'est accompagnée d'une modification du banc optique. Cette refonte du montage optique s'est avérée nécessaire puisque l'accueil d'un tel dispositif AFM ne permet pas de trop surélever la pointe de la surface. Afin de pouvoir aligner la pointe avec le spot laser, nous avons choisi de combiner le mouvement en X par la translation de la pointe et le mouvement en Y par un mouvement du laser. Ce mouvement en Y est assuré par un miroir rotatif placé dans le plan focal arrière de l'objectif pour conserver une incidence normale. La nouvelle configuration optique a été validée à la suite de premiers tests d'alignement grossier.

Le couplage entre la partie AFM et la partie optique a donc été abordée et montre des résultats encourageants. Toutefois, la procédure n'a pas pu être menée à son terme à cause d'un problème au niveau du laser d'excitation.

Conclusion générale

Le travail relaté dans ce manuscrit de thèse présente un nouveau procédé de microscopie à sonde active reposant sur le principe de génération de seconde harmonique : un nano-volume de molécules orientées localement au cœur d'une jonction STM sert de nanosource de lumière pour interagir avec le champ proche permettant de dépasser la résolution imposée par le critère d'Abbe. Ce principe, validé lors de la thèse d'Ivan BERLINE a été repris et des résultats concernant la caractérisation de fils d'or de dimension nanométrique ont été reproduits. Depuis, des mesures complémentaires ont été réalisées pour confirmer le rôle central des molécules orientées et une analyse approfondie de ces images a été menée. L'analyse de ces images montre que le contraste SHG provient effectivement de l'orientation des molécules sous pointe et que ce signal SHG est amplifié par la présence d'exaltations locales de champ à l'extrémité de ces nanofils. L'analyse des images a aussi permis de déterminer une résolution pour cette méthode, de l'ordre de 200 nm, taille de la nanosource de lumière créée. Certes, la résolution obtenue est meilleure que la limite de diffraction (d'un facteur 2) mais est largement perfectible.

Une voie pour augmenter la résolution consiste à tirer parti d'effets d'exaltation locale de champ qui peuvent se produire à l'extrémité de pointes.

En effet, le bout de la pointe peut être considérée comme une antenne, siège à la fois d'effets de pointe et d'effets plasmoniques. La pointe étant un objet complexe, pour faire la part entre les différentes contributions possibles à l'exaltation de champ, nous avons considéré des nanofils et mené des études corrélées en topographie et en luminescence à deux photons. En effet, la luminescence à deux photons est particulièrement bien adaptée pour caractériser la LDOS d'échantillons métalliques. Ce montage nous a permis de corréliser les exaltations de champ à la surface de ces fils à leur géométrie. C'est pourquoi, plusieurs types de fils ont été considérés :

- des nanofils colloïdaux qui présentent des faces cristallines bien définies. Parmi ces fils colloïdaux, on peut distinguer des fils dont l'extrémité est bipyramidale et d'autres dont l'extrémité est pentamaclée, présentant tous les deux des extrémités de fils plus ou moins pointues,
- des fils lithographiés ont aussi été considérés afin de comprendre l'effet de la cristallinité sur les exaltations de champ. En effet, ce type de fil est rugueux et présente une multitude de petites facettes sans qu'aucune ne soit privilégiée.

La caractérisation des points chauds par TPL montre que quel que soit le type de fil considéré, les points chauds sont localisés à l'extrémité de ces fils. Nous avons observé que l'intensité de ces points chauds est dépendante à la fois de la polarisation du faisceau laser incident et de la longueur d'onde du laser d'excitation. Nous avons donc pu conclure que l'exaltation de champ à la surface de ces nanofils provient d'une résonance plasmonique de type Fabry-Perot plutôt que d'un effet de singularité géométrique. Afin de caractériser quantitativement cette exaltation, le facteur d'exaltation pour chaque fil est calculé. Les fils qui présentent le maximum d'exaltation sont les fils colloïdaux aux extrémités bipyramidales (pouvant atteindre des exaltations jusqu'à $f^2 = 336$). La comparaison de l'exaltation entre fils est assez délicate car la résonance plasmon dépend de la géométrie exacte des nanofils, en particulier de celle des extrémités. C'est pourquoi, les facteurs d'exaltation trouvés sur les fils colloïdaux pentamaclés sont différents (inférieurs) à ceux des fils colloïdaux bipyramidaux. Les fils lithographiés présentent encore une exaltation moindre expliquée par des pertes de la résonance plasmon au niveau de la surface rugueuse du fil.

En parallèle, une analyse spectrale de ces fils a été menée afin de mieux comprendre l'origine de la TPL de l'or : la comparaison des spectres d'émission des nanofils colloïdaux avec ceux des nanofils lithographiés permet de mettre en évidence le rôle de la cristallinité des nanofils (au travers des transitions interbandes) de l'or. Dans le cas de fils colloïdaux, l'émission radiative issue de la recombinaison d'excitons à des énergies bien précises (dictées par des zones au niveau de la première zone de Brillouin de l'or, chacune associée à une famille de plans cristallins bien précise et où la densité d'états joints est forte) participe au spectre d'émission de ces nanofils. Des pics à ces énergies de recombinaison s'ajoutent à la bande de luminescence de l'or. Dans le cas des fils lithographiés, il n'y a pas de pics remarquables sur leur spectre d'émission puisqu'aucune face cristalline n'est privilégiée.

L'exaltation de champ obtenue avec des fils peut être profitable pour la technique de *Nano-EFISHG*. Une exaltation de $f^2 = 100$ permettrait de réduire le volume de la nanosource SHG par $(100^{1/2})^{1/3} \approx 2,15$ et de gagner en résolution d'autant.

Pour aller plus loin en terme d'exaltation de champ, le développement des antennes à résonance double permet d'exalter à la fois le champ électromagnétique à ω (le fondamental) et une autre longueur d'onde, par exemple le 2ω . Ces " double resonant antennae " (DRA) font appel à des structures couplées. La référence [182] propose trois nano-rectangles en aluminium couplés pour l'exaltation à la fois du ω et du 2ω . Comparé à un dimère de ces nano-rectangles (qui n'exalterait que le champ à ω), la DRA définie dans cet article exalte le 2ω d'un facteur d'environ 40 en intensité tout en exaltant le ω d'un facteur près de 200 en intensité.

Une autre piste est la création d'une nanosource solide : il s'agirait d'une sonde hybride couplant un nano-objet plasmonique (ici, la pointe) et une entité optiquement

active (les molécules orientées).

Dans cet objectif, nous avons entrepris le remplacement de la tête STM par une tête AFM diapason qui nous permettra d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. L'implémentation d'un tel microscope sur le banc du microscope inversé a nécessité une adaptation tant sur le plan électrique (reprise et changement de mode d'utilisation d'un AFM diapason déjà existant) que sur le plan optique. Le banc expérimental a dû être revu en intégralité pour pouvoir intégrer cet AFM sur le microscope inversé. Le couplage du faisceau laser a été modifié pour trouver le meilleur compromis entre stabilité mécanique et accessibilité/visualisation de la pointe. Des adaptations mécaniques ont aussi été réalisées pour assurer une stabilité à l'ensemble. L'expérience de *Nano-EFISHG* avec l'AFM diapason n'a cependant pas pu être testée suite à un problème laser.

En principe, rien n'a changé pour la technique de *Nano-EFISHG* : même avec l'AFM diapason, il y a toujours une pointe à aligner avec le laser tout en appliquant un champ électrostatique dans une jonction formée par une pointe métallique et un échantillon conducteur. Le protocole établi au chapitre 2 reste valable et doit être appliqué pour obtenir une image de nanofil. Ainsi, les mêmes limitations subsistent :

- la solution est tellement opaque qu'elle masque toute visibilité sur l'appréciation de l'alignement pointe-laser,
- le fait d'appliquer une tension entre deux conducteurs si rapprochés peut conduire à des champs électrostatiques très intenses, pouvant frôler quelque fois les tensions de claquage voire les dépasser,
- l'application d'une tension à l'échantillon est une étape obligatoire, il faut donc que celui-ci soit conducteur,
- la source a une certaine extension spatiale qui dépend énormément de la distribution des lignes de champ électrostatique,
- la focalisation a un rôle extrêmement critique sur le signal SHG des molécules comme on l'a vu au chapitre 2. Pourtant, ce n'est pas un paramètre aisément réglable.

Pour dépasser toutes ces limites et afin de mettre à profit les études d'exaltation de champ électromagnétique, le projet Samiré (Sondes actives pour la microscopie à haute résolution) propose une fabrication de sondes solides par photopolymérisation. Cette méthode repose sur plusieurs éléments (voir figure 4.34) : un colorant (ici, l'éosine Y), une amine (MDEA) et un monomère (PETIA).

Le colorant absorbe le rayonnement d'un faisceau laser d'excitation. Les états excités de l'éosine Y interagissent avec l'amine pour créer le premier radical qui réagira avec le monomère pour déclencher la réaction de polymérisation. Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'article de Deeb et al. [183], d'autant plus que de l'oxygène dissous dans le photopolymère peut aussi réagir avec l'état excité de l'éosine Y pour générer des radicaux peroxyde qui freinent la réaction de photopolymérisation.

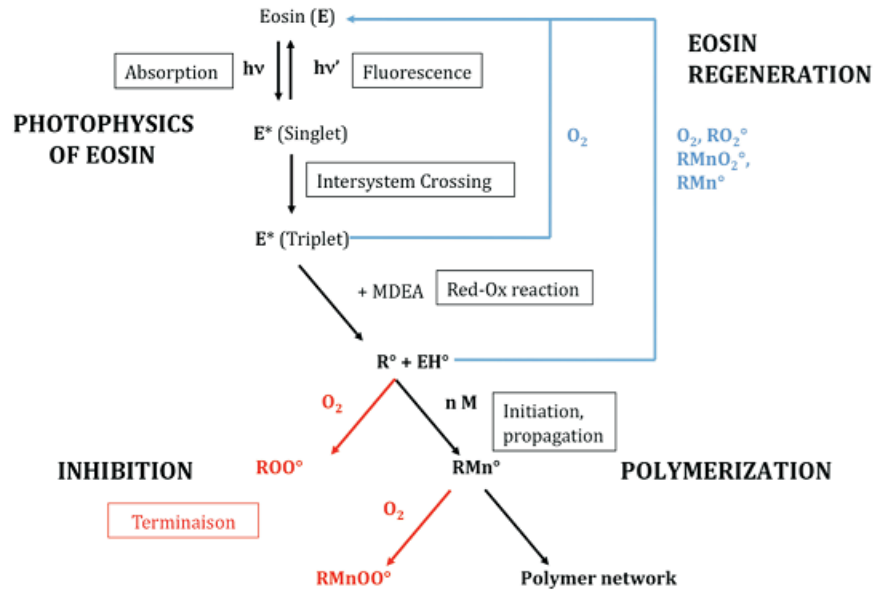


FIGURE 4.34: Schéma présentant les différentes étapes conduisant à la production d'un photopolymère. Extrait de [183].

L'idée est de profiter de l'exaltation de champ à la surface d'objets plasmoniques comme des nanosphères, des nanofils ou encore des pointes pour confiner la taille du photopolymère.

Dans notre cas, nous souhaitons déclencher des réactions de polymérisation par le biais des résonances plasmoniques. Pour cela, une solution photopolymérisable est utilisée. Le déclenchement des réactions de photopolymérisation requiert une certaine dose d'énergie lumineuse (produit entre la puissance du champ électromagnétique par le temps d'exposition). Les effets d'exaltation de champ à la surface de nanostructures permettent de dépasser cette dose seuil, même suite à une excitation volontairement faible ($<$ dose seuil). Comme les exaltations de champ sont locales, la photopolymérisation est elle-aussi locale. La figure 4.35 présente le principe de photopolymérisation à la surface d'une nanosphère d'argent.

Cette approche de photopolymérisation permet une " vision " directe du champ proche [185] ou encore permet la fabrication d'une sonde par photopolymérisation à 2-photons pour diapason [186].

L'objectif de ce projet est d'inclure les molécules utilisées en *Nano-EFISHG* dans cette solution photopolymérisable. Les molécules sont orientées sous champ dans une solution photopolymérisable. Les effets d'exaltation locale de champ à l'extrémité de la pointe sont alors mis à contribution : la solution photopolymérisable est intentionnelle-

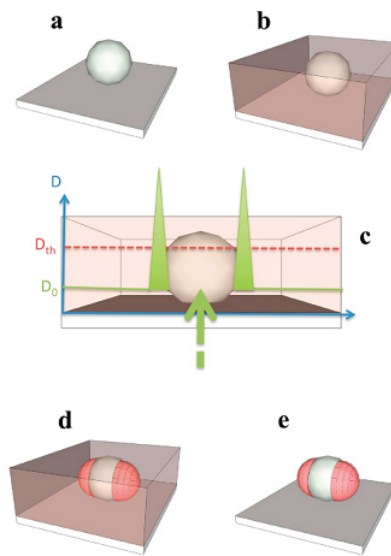


FIGURE 4.35: Principe de photopolymérisation. a) Une nanosphère d'argent est déposée sur un substrat. b) Une solution photopolymérisable est déposée autour de la structure. c) La nanoparticule est éclairée avec une énergie bien inférieure à la dose seuil. Les exaltations de champ à la surface de la nanoparticule permettent de dépasser localement cette dose seuil. d) La réaction de photopolymérisation n'a eu lieu que localement. e) La solution photopolymérisable est rincée, le photopolymère ne s'est pas dissous. Extrait de [184].

ment éclairée en-deçà de sa dose seuil qui est dépassée uniquement au niveau du point chaud. La photopolymérisation est alors locale et les molécules emprisonnées dans ce photopolymère voient leur orientation fixée comme illustré sur la figure 4.36.



FIGURE 4.36: Fabrication d'une sonde auto-soutenue par photopolymérisation.

L'application d'un champ électrostatique n'est alors plus nécessaire (en plus de contrôler la distance pointe - échantillon, l'AFM diapason permet l'approche de la pointe) et le nanovolume de molécules est réduit à la zone du point chaud. L'une des difficultés est de voir dans quelle mesure on peut photopolymériser tout en maintenant l'orientation des molécules.

A terme, il serait envisageable d'utiliser la technique de *Nano-EFISHG* avec cette sonde auto-soutenue sur une grande variété d'échantillons, même non conducteurs. Les caractérisations à l'échelle nanométrique permettent une meilleure compréhension du nano-monde et la technique de *Nano-EFISHG* est une technique unique en son genre qui apporte une information locale sur les propriétés optiques, susceptible de compléter les caractérisations électroniques locales avec le STM et les caractérisations locales données par les différentes configurations AFM. A guise d'exemple, la technique d'*EFISHG localisée* pourrait participer à la caractérisation optique locale de composants optoélectroniques comme les OLED ou encore les cellules solaires.

Annexe A

Fabrication de pointes par voie électrochimique

Nous nous intéressons à deux types de pointes : des pointes en or (chapitre 2) et des pointes en platine/iridium.

A.1 Fabrication de pointes d'or

La pointe d'or constitue l'élément central de la technique de *Nano-EFISHG*. Elle a un double rôle :

- la pointe est un élément de la jonction STM et permet le confinement du champ électrostatique utilisé pour orienter les molécules,
- la pointe permet aussi le confinement du champ électromagnétique en bout de pointe via des effets d'antenne.

Les pointes que nous souhaitons utiliser sur notre banc doivent avoir une morphologie bien particulière : il s'agit de pointes coniques de demi-angle au sommet de l'ordre de 10° , ayant un rayon de courbure inférieur à 100 nm pour pouvoir bénéficier d'effets d'exaltation locale de champ. Les rugosités de surface peuvent aussi exalter le champ, ce signal peut se mêler au signal SHG des molécules, ce qui complexifie le réglage de l'alignement de la pointe avec le laser puisque du bruit supplémentaire ne provenant pas des molécules orientées participe aussi au signal SHG. Par conséquent, la pointe doit être la plus lisse possible. La production de pointes est cruciale dans notre cas car il n'existe pas de pointes commerciales compatibles avec notre tête STM (voir chapitre 2). Les voies électrochimiques (figure A.1) sont assez adaptées car les procédés employés sont assez simples à mettre en œuvre et présentent un coût intéressant. Des méthodes d'attaque sont développées pour différents métaux (chaque métal est associé à un protocole spécifique), notamment l'or que nous utiliserons pour ses propriétés plasmoniques intéressantes, même si ce matériau est ductile et donc très fragile lors du scan d'échantillons.

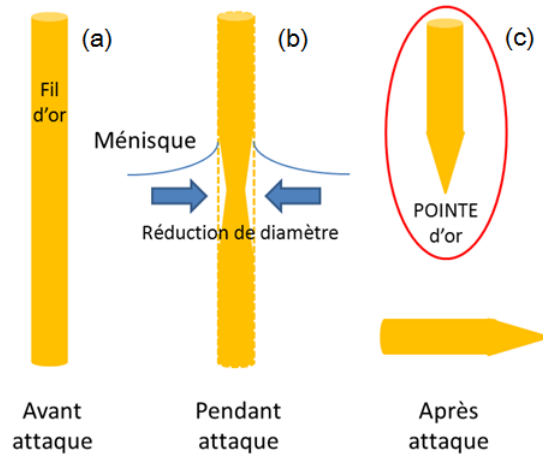
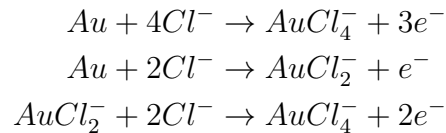


FIGURE A.1: Processus de fabrication de pointes par voie électrochimique

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont proposées avec diverses associations contre-électrode et électrolyte. De précédentes études au laboratoire nous ont conduit à utiliser une solution électrolytique composé d'acide chlorhydrique fumant (37%) mélangé à de l'éthanol pur (1 :1). Un anneau d'or qui joue le rôle de contre-électrode, est immergé dans cette solution. En présence d'acide chlorhydrique dans l'électrolyte, les réactions suivantes se produisent comme proposé par Ren et al. [187] :



Les ions chlorure (Cl^-) attaquent la surface du fil d'or et donnent $AuCl_2^-$ et $AuCl_4^-$, deux sels d'or. Au fur et à mesure de la réaction, $AuCl_4^-$ se dépose à la surface de la contre-électrode jusqu'à recouvrir totalement l'or de la contre-électrode : elle s'est alors passivée. Généralement, cette passivation intervient au bout de 6/7 pointes. Une fois l'anneau recouvert, le circuit électrique est considéré comme ouvert, il est alors nécessaire de débarrasser l'anneau des sels d'or en le frottant délicatement avec du papier abrasif.

Le circuit électrochimique est présenté en figure A.2 et une photographie est présentée en figure A.3.

L'expérience est automatisée en tension et dès que l'intensité mesurée dans le circuit descend au-dessous d'une valeur limite (définie comme valeur de consigne par l'utilisateur), la tension est coupée et l'attaque s'arrête. Les caractéristiques de l'apex dépendent principalement de cette intensité limite, d'où l'automatisation nécessaire de l'expérience. Cette automatisation permet de nettement augmenter la reproductibilité

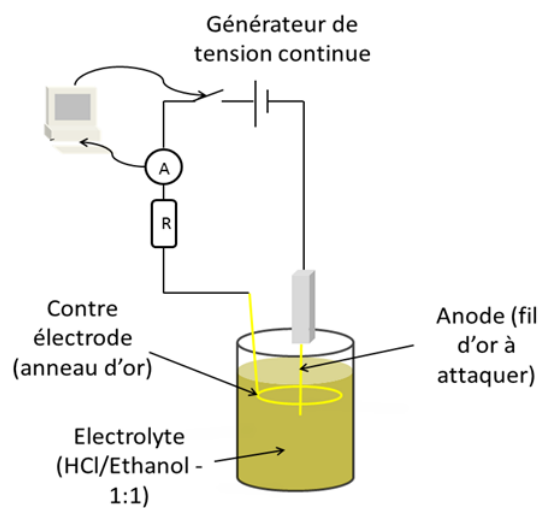


FIGURE A.2: Schéma de l'expérience de synthèse de pointes par voie électrochimique

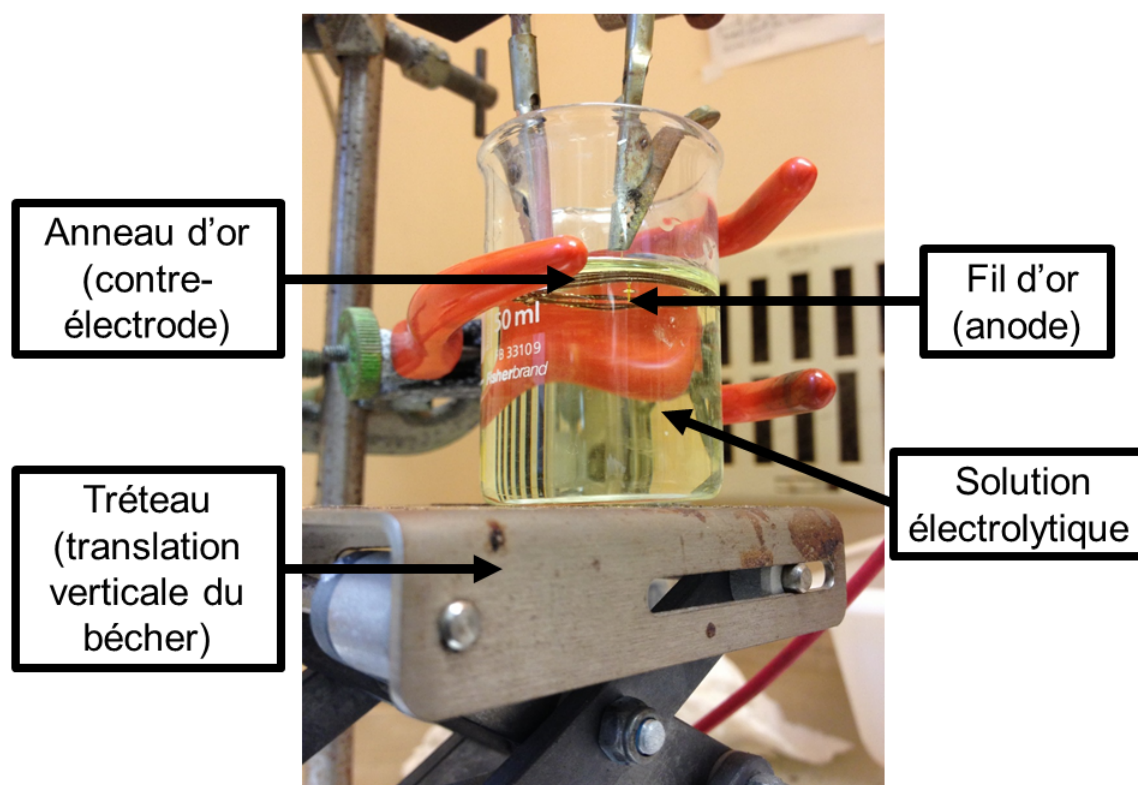


FIGURE A.3: Photographie de la cellule électrochimique

de la fabrication des pointes. Un voltmètre qui mesure la tension aux bornes d'une résistance de 100Ω est utilisé pour déterminer le courant dans le circuit, ce qui permet

à l'expérimentateur de suivre le bon déroulement de l'attaque : au fur à mesure que l'attaque se fait, la tension aux bornes de la résistance diminue, signe que le courant dans le circuit diminue.

Les pointes sont ensuite observées au microscope électronique à balayage. Les " bonnes " pointes sont testées sur le banc expérimental. Pour les obtenir, plusieurs conditions expérimentales ont été testées. On a pu observer que la tension appliquée, la composition de l'électrolyte ainsi que la valeur de l'intensité d'arrêt jouent sur la morphologie de la pointe.

Comme mentionné ci-dessus, le paramètre le plus important est le courant à partir duquel on stoppe l'attaque : le rayon de courbure de la pointe dépend fortement de ce paramètre. Si l'attaque est arrêtée trop tôt, le fil de départ n'est que partiellement affiné (figures A.1b et A.4a). Par contre, si l'attaque dure trop longtemps (courant maintenu même après détachement de la partie inférieure du fil), l'apex de la pointe est de nouveau attaqué (figure A.4c) et le rayon de courbure, après avoir atteint un minimum, augmente. Ce phénomène est qualifié de « over-etching » [188] et est illustré en figures A.4c et A.4d. Il existe donc un instant pour lequel la taille de la pointe est optimale et il correspond au moment où les deux morceaux du fil se séparent (figures A.1c et A.4b).

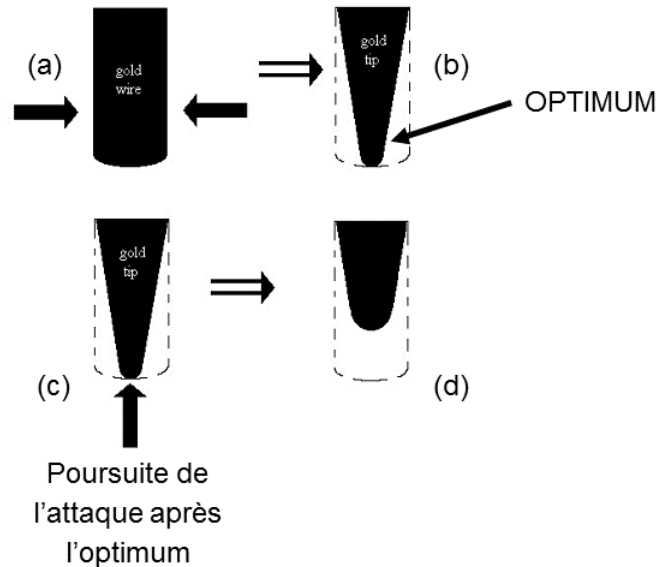


FIGURE A.4: Différentes étapes dans la fabrication de pointe par voie électrochimique : la taille de l'apex atteint un minimum puis laisse place au phénomène d'over-etching. (Extrait de [189])

De nombreux essais ont été menés pour déterminer les grandeurs électriques à imposer au circuit. La tension d'attaque choisie est aux alentours de 3,6 V, tension pour laquelle les meilleurs états de surface pour la pointe ont été trouvés. Les valeurs du

courant limite ont quant à elles été variées de 0,02 mA à 0,8 mA. Il est assez délicat de conclure dès maintenant concernant l'intensité d'arrêt qui permet d'avoir une taille de pointe optimale au vu du faible échantillon statistique de pointes fabriquées dans les diverses conditions ; tout en prenant en compte que toutes les pointes doivent avoir une géométrie bien précise et que d'autres paramètres peuvent également jouer sur la forme et la taille finale de la pointe. Cependant, les intensités inférieures à 0,1 mA semblent donner des pointes avec des rayons de courbure faibles ; ce courant d'arrêt pouvant changer d'une pointe à une autre. D'autres paramètres extérieurs semblent aussi intervenir sur la fabrication de pointes. En effet, la température de la pièce, l'humidité ambiante et surtout la pureté des réactifs composant la solution électrolytique semblent influencer l'état du bout de pointe après attaque.

Afin de contrôler le bon déroulement de l'attaque, les valeurs de l'intensité dans le circuit sont relevées périodiquement et sont stockées dans un fichier texte. On peut ainsi suivre les variations du courant en fonction du temps. D'une pointe à une autre, malgré des conditions d'attaque électrochimique similaires, on observe des comportements caractéristiques : la courbe du courant en fonction du temps est constituée soit de pics de courant (signe de variations brutales) soit d'un courant stable soit des deux cas de figure à la fois comme reporté sur la figure A.5.

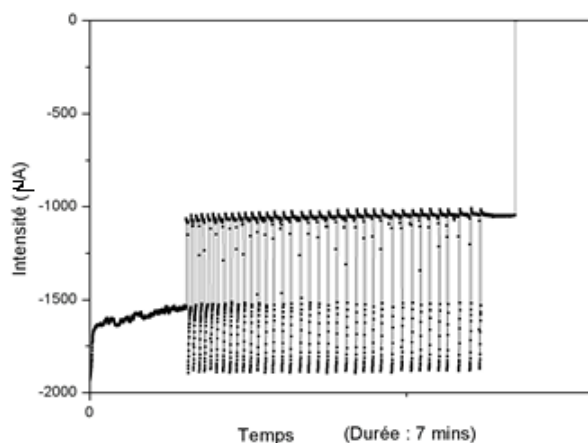


FIGURE A.5: Évolution du courant dans le circuit en fonction du temps. On observe des oscillations de courant bien caractéristiques.

Ces variations pourraient être reliées à l'état de la contre-électrode ou à celui de l'électrolyte. En effet, quand les ions Cl^- attaquent la surface du fil d'or, ceux-ci sont consommés et une déplétion locale d'ions se produit : le courant diminue. Ce manque d'ions est rapidement compensé par leur diffusion au sein de l'électrolyte : le courant augmente. L'attaque peut alors recommencer de façon analogue, le cycle se répète. Selon le nombre de pointes déjà fabriquées au sein d'une même bain électrolytique, la carac-

téristique de courant peut commencer dès le début par des oscillations ou passer par un palier où le courant est constant. Des tests ont permis de montrer (en accord avec la littérature) que ces oscillations de courant sont nécessaires pour avoir des pointes avec une surface lisse et pour minimiser les rugosités de surface (figure A.6). Les oscillations de courant ont été éliminés plaçant un barreau aimanté dans le bécher contenant la solution électrolytique. Associé à un agitateur magnétique, le barreau aimanté permet de mélanger la solution électrolytique et d'induire un apport d'ions instantané pour l'attaque électrochimique.

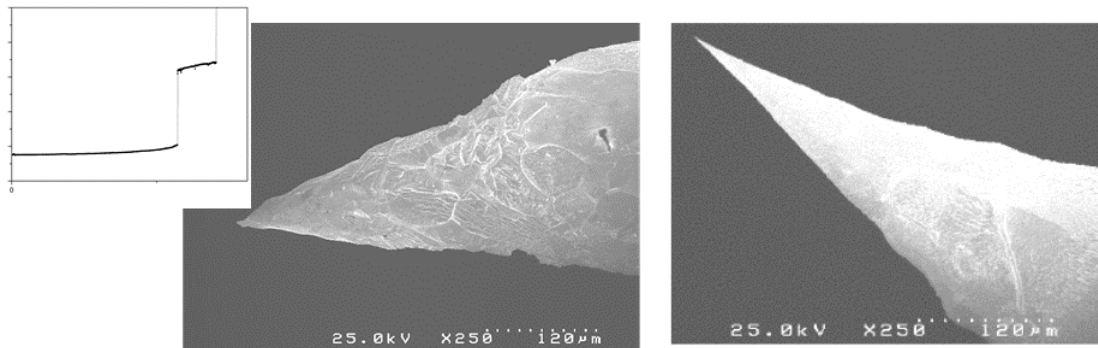


FIGURE A.6: (gauche) Pointe obtenue en homogénéisant la solution électrochimique et caractéristique de courant associée ne montrant pas de pics de courant. La pointe présente des rugosités de surface et des irrégularités (creux, bosses...). A titre de comparaison, l'image de droite présente une pointe obtenue sans homogénéisation dont la surface est lisse.

Des pointes dont le rayon de courbure est inférieur à 50 nm sont synthétisables avec cette méthode d'attaque avec un taux de réussite proche de 80%.

Une idée pour optimiser cette attaque serait de travailler en milieu visqueux [190] ou encore d'imposer un courant constant plutôt qu'appliquer une tension constante durant l'attaque [191].

A.2 Fabrication d'une sonde pour l'AFM diapason

La fabrication d'une sonde pour l'AFM diapason est une procédé qui peut être décomposé en 4 étapes (la référence [192] détaille davantage les conditions expérimentales et y ajoute un processus d'affinement de pointe par émission de champ) :

- étape 1 : la fabrication de la pointe par voie électrochimique,
- étape 2 : le collage de la pointe sur le diapason,
- étape 3 : le durcissage de la colle,
- étape 4 : la soudure sur le porte-sonde.

Étape 1 :

Les pointes utilisées en AFM diapason sont des pointes en platine iridium (Pt/Ir). Afin de déstabiliser au minimum l'équilibre du diapason, les fils utilisés ont un diamètre de $50 \mu m$ et la longueur de la pointe est limitée à quelques millimètres.

Les pointes de Pt/Ir doivent remplir les mêmes critères que ceux présentés à l'annexe A.1 à l'exception des propriétés plasmoniques. Le Pt/Ir a dans un premier temps été choisi pour sa dureté mécanique. L'attaque de pointe en Pt/Ir de faible diamètre a déjà été mise en place dans le laboratoire durant la thèse Jose MORAN MEZA [193]. Un circuit électrochimique constitué d'un fil de Pt/Ir (Pt90/Ir10, Goodfellow, Cambridge Ltd-Huntingdon, l'anode) est placé au centre d'un anneau de Pt/Ir (la contre-électrode). Ces deux éléments sont placés dans une solution électrolytique qui est une solution aqueuse de (1M) de $CaCl_2$ (5g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 30ml de H_2O et 2ml d'acétone) [194]. Comme dans l'annexe A, ce sont les ions Cl^- qui sont responsables de l'attaque.

Cependant, il y a certaines différences avec l'attaque des pointes d'or présentée à l'annexe A.1.

Les fils de Pt/Ir utilisés sont assez courts (5 mm) et la cellule où se déroule l'attaque électrochimique est un bout de pipette graduée et à de ce fait une volume extrêmement réduit. La contre-électrode est un anneau constitué de platine qui épouse le contour de la cellule et doit être immergée complètement. Au bout d'une attaque, les ions Cl^- sont consommés et il est nécessaire de changer la solution électrolytique : elle est donc à usage unique.

Le fil arrive par en-dessous et non plus par le dessus à cause de la formation de bulles qui peut gêner l'attaque. En adoptant une configuration de pointe par le dessous, les bulles subissent une poussée d'Archimède induisant une force de cisaillement bénéfique pour obtenir une pointe fine [195]. La remontée de bulles peut aussi débarrasser la pointe de contaminants de surface.

L'attaque se fait sous impulsions de tension (forme des impulsions présentée en figure A.7). Afin d'obtenir une belle pointe, il est nécessaire que le ménisque inférieur de la cellule soit plat. On s'arrange pour avoir un ménisque plat en essayant le surplus de solution tout en s'assurant que la contre-électrode reste immergée.

Étape 2 :

Afin de coller une pointe sur un diapason, nous utilisons de la colle epoxy conductrice (Epotek H21D). Il s'agit d'une colle bi-composante (l'epoxy et un durcisseur) qui se présente sous forme assez fluide. Nous avons besoin d'une colle conductrice pour l'ex-

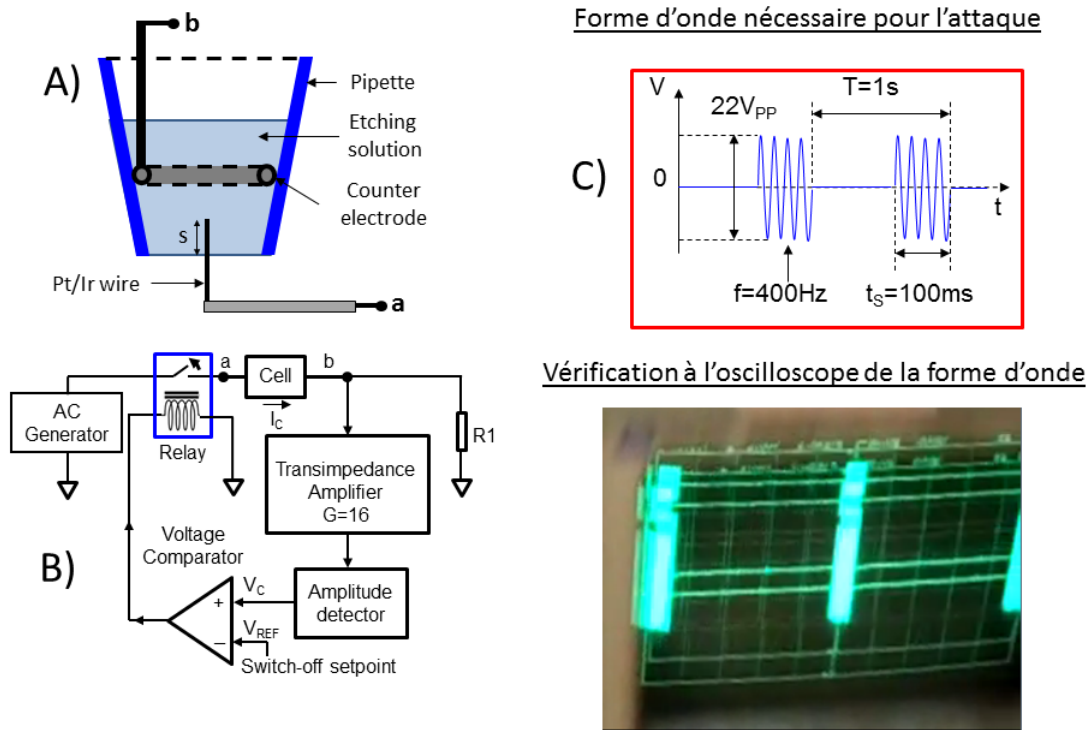


FIGURE A.7: Schémas de principe de l'attaque électrochimique de pointes en Pt/Ir. A) Géométrie adoptée : le fil arrive par le dessous de la cellule d'attaque. B) Circuit électrique utilisé. L'application de la tension est stoppée à l'aide d'un relai qui se déclenche quand le courant dans le circuit passe en-dessous d'une valeur de consigne. C) Forme d'onde de l'impulsion utilisée.

périence de *Nano-EFISHG* où une tension est appliquée entre le substrat et la pointe. Il faut veiller à appliquer la colle uniquement sur une face du diapason pour ne pas le court-circuiter. Il faut également appliquer le moins de colle possible et en appliquer aussi sur l'autre bras pour compenser le surplus de masse imposé sur le premier bras (colle + pointe). A ce stade, la sonde est formée mais la colle n'est pas conductrice.

Étape 3 :

La sonde est placée pendant 1h dans une étuve à 125°C pour durcir la colle et dévoiler son pouvoir conducteur.

Étape 4 :

La sonde est ensuite soudée à un porte sonde en forme de U. Chaque moitié de ce U est liée électriquement à un contact du diapason (le 1 ou le 2) et est un intermédiaire

entre l'excitation (ou la masse) et les bras du diapason (figure A.8).

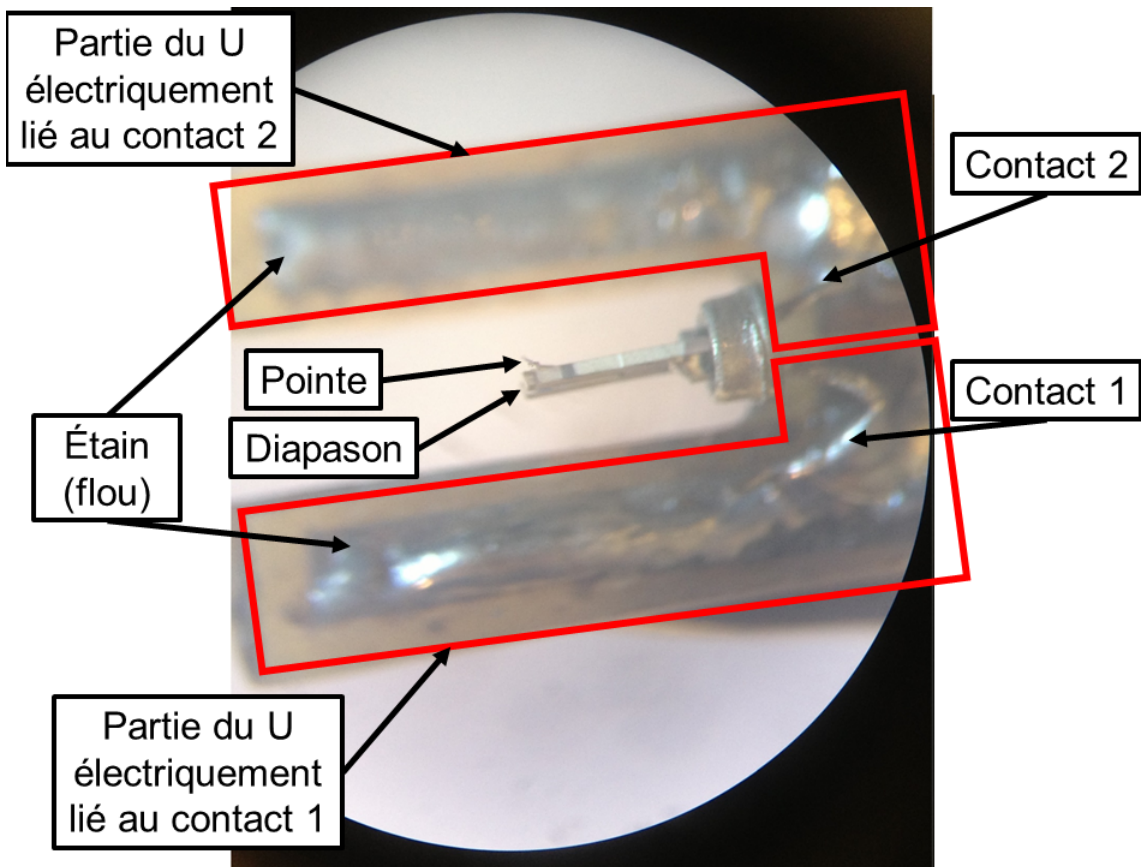


FIGURE A.8: Soudure de la sonde sur son porte-sonde en forme de U (en jaune).

Annexe B

Principe du microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) appartient à la famille des microscopes à sonde locale. Comme le microscope à effet tunnel (STM), ce microscope a été développé par Binnig dans les années 80 [196]. Une sonde vient interagir avec un substrat (conducteur ou non) afin de mesurer localement les forces qu'il peut y avoir entre la pointe (modélisée par un ensemble d'atomes et un atome unique en bout) et la surface (pavée d'une multitude d'atomes), d'où son nom. Le modèle généralement utilisé pour modéliser cette interaction est le potentiel de Lennard-Jones qui décrit l'énergie potentielle E_p entre 2 atomes (dans notre cas, l'atome en extrémité de la pointe et un des atomes de la surface) selon la distance r qui les séparent (voir expression (B.1)).

$$E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{B.1})$$

La représentation graphique de ce potentiel est représentée en figure B.1.

Le potentiel de Lennard-Jones est composé de deux termes :

- un terme attractif prépondérant pour de grands r qui tend à rapprocher les atomes l'un de l'autre jusqu'à une distance d'équilibre r_0 (minimum de potentiel) : ce sont les forces de Van der Waals,
- un terme répulsif prépondérant pour des distances $< r_0$ où les atomes sont tellement rapprochés que les interactions répulsives entre les électrons tend à séparer les atomes pour se retrouver au minimum de potentiel. L'énergie potentielle pour rapprocher les atomes devient très forte d'où une pente forte de la courbe dans la zone où $r < r_0$.

Le terme E_0 de l'expression (B.1) désigne la profondeur du puits autour de r_0 et le terme σ est défini comme la distance r pour laquelle l'énergie potentielle entre les deux atomes est nulle.

La pointe est portée par un cantilever (levier) mais elle peut aussi être portée par un

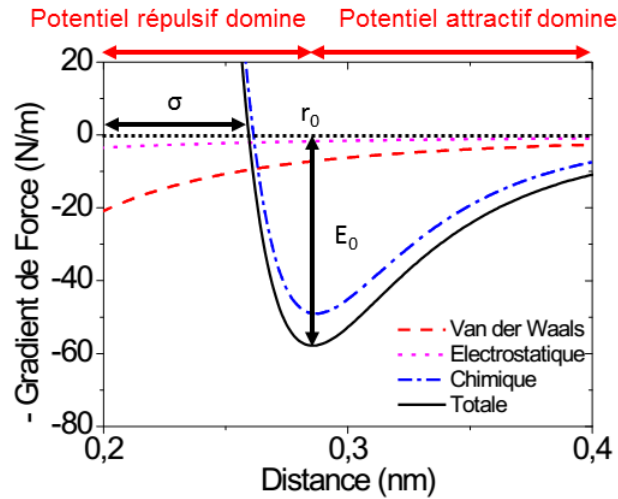


FIGURE B.1: Modèle de Lennard-Jones. Adapté de la thèse de Jose Moran Meza [193].

diapason (ce dernier cas est traité dans le chapitre 3, cette annexe présente le cas d'une pointe sur cantilever). Le cantilever est un élément possédant une certaine rigidité (40 N/m) mais qui peut se déformer. La déflexion du cantilever est mesurée optiquement par une photodiode. Un faisceau est envoyé sur la face du cantilever opposée à la pointe. Ce faisceau se réfléchit et est envoyé vers une photodiode à quatre quadrants (figure B.2).

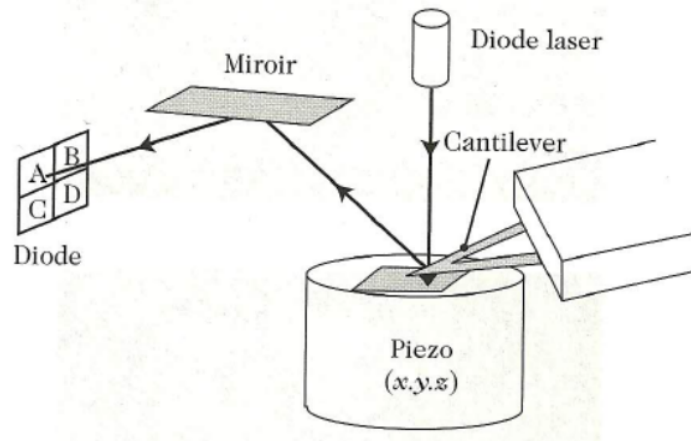


FIGURE B.2: Principe de la détection optique en AFM. Extrait de [197].

La déflexion du cantilever traduit la présence d'interactions entre la pointe et la surface. En AFM, 3 modes d'utilisation peuvent être identifiés (voir figure B.3) : le mode contact, le mode contact intermittent, le mode non-contact.

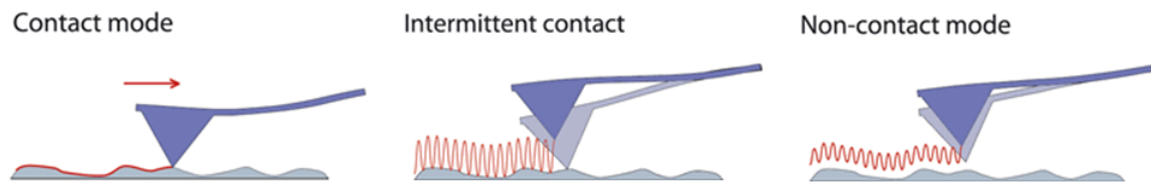


FIGURE B.3: Différents modes d'utilisation de l'AFM. Extrait de [181].

En mode contact, la pointe retrace la topographie de la surface. Ce mode tend à rapidement détériorer la pointe au vu de sa proximité avec l'échantillon et selon l'état de surface de l'échantillon.

En mode non-contact, la pointe est animée d'un mouvement d'oscillation et est balayée loin (pas trop pour encore avoir une interaction pointe-échantillon) de la surface pour mesurer les interactions entre la pointe et la surface.

En mode contact intermittent, la pointe est aussi animée d'un mouvement d'oscillation et est balayée au-dessus de la surface. Afin d'acquérir des données sur la topographie, il s'agit du mode choisi en général car ce mode est un bon compromis entre le mode contact et le mode non-contact pour préserver la pointe tout en balayant la pointe à une distance raisonnable de la surface pour pouvoir mesurer une interaction.

En fonctionnalisant la pointe, il est possible d'obtenir diverses propriétés physiques locales de l'échantillon. Par exemple, une pointe magnétique peut localement sonder les domaines magnétiques à la surface d'un échantillon : il s'agit du MFM (*Magnetic Force Microscopy*).

Annexe C

Principe de la microscopie de photoémission d'électrons

Le phénomène de photoémission peut être grandement amplifié par l'excitation des plasmons de surface. En collectant les électrons photoémis, une cartographie en deux dimensions d'intensité du champ proche optique peut être reconstituée [198]. La microscopie de photoémission d'électrons (PEEM, pour *Photoemission Electron Microscopy*) n'est pas une technique de sonde locale dans le sens où il n'y a pas de pointe qui vient sonder localement l'échantillon comme en AFM. Une résolution latérale d'environ 20 nm peut être obtenue. Une excitation optique est toujours indispensable afin d'exciter les plasmons de surface. Contrairement à la partie précédente, le laser n'est pas focalisé, offrant une zone d'excitation plus large et un champ de vue plus grand. L'extraction des électrons se fait dans une chambre sous ultravide (de l'ordre de 10^{-10} mbar) par une tension d'extraction (de l'ordre du kV). De l'optique électromagnétique permet de mettre en forme le faisceau d'électrons et de l'envoyer sur un écran fluorescent.

En parallèle de mesures PEEM, des images LEEM (pour *Low Energy Electron Microscopy*) peuvent être enregistrées afin d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. Dans ce mode, l'excitation est électronique, comme en MEB : des électrons faiblement accélérés provenant d'une pointe de LaB_6 sont envoyés sur l'échantillon. Les électrons secondaires sont détectés par le même biais qu'en mode PEEM. La résolution dans ce mode est de l'ordre de la dizaine de nm.

L'excitation optique provient d'un faisceau laser provenant d'une cavité (Tsunami, Spectra Physics Inc.) accordable dans la gamme 740 nm à 980 nm et avec un angle d'incidence rasant (75°). Le pulse est de 80 fs avec une fréquence de répétition de 80 MHz. La figure C.1 donne une illustration simplifiée des modes PEEM et LEEM.

Le PEEM ne se limite pas à l'imagerie des plasmons localisés. Avec le grand champ de vue que cette technique offre, les plasmons propagatifs le long d'un nanofil ont été étudiés montrant une longueur d'onde du plasmon inférieure à celle d'excitation ainsi

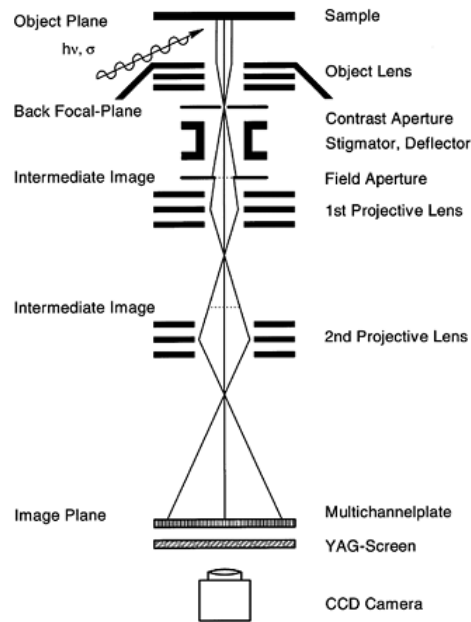


FIGURE C.1: Principe du PEEM et du LEEM. Une structure plasmonique est excitée par un faisceau de photons (mode PEEM) ou bien par un faisceau d'électrons (mode LEEM). Les électrons ainsi photogénérés sont détectés par un système complexe de lentilles électromagnétiques et la détection est commune aux deux modes.

que la confinement du champ [120]. D'autres objets présentant une géométrie plus complexes ont été étudiés par PEEM comme des nano-étoiles [199] ou bien des croissants de lune [200].

Bibliographie

- [1] I. Berline. *Génération de seconde harmonique sous pointe métallique : vers un nouveau type de microscopie optique à sonde locale*. PhD thesis, October 2010.
- [2] I. Berline, C. Fiorini-Debuisschert, C. Royal, L. Douillard, and F. Charra. Molecular second harmonic generation induced at a metallic tip. *Journal of Applied Physics*, 104(10) :103113–103113–6, November 2008.
- [3] L. Novotny. The history of near-field optics. In *Progress in Optics, Vol 50*, volume 50, pages 137–184. Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2007.
- [4] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétigny. *Les nouvelles microscopies. A la découverte du nanomonde*. Belin edition, 2006.
- [5] Y. De Wilde and P.-A. Lemoine. La nano-imagerie par microscopie optique en champ proche, 2007.
- [6] J. M. Vigoureux and D. Courjon. Detection of Nonradiative Fields in Light of the Heisenberg Uncertainty Principle and the Rayleigh Criterion. *Applied Optics*, 31(16) :3170–3177, June 1992. WOS :A1992HV95400034.
- [7] J. B. Pendry. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Physical Review Letters*, 85(18) :3966–3969, October 2000.
- [8] E. T. F. Rogers, J. Lindberg, T. Roy, S. Savo, J. E. Chad, M. R. Dennis, and N. I. Zheludev. A super-oscillatory lens optical microscope for subwavelength imaging. *Nature Materials*, 11(5) :432–435, May 2012.
- [9] N. I. Zheludev. What diffraction limit? *Nature Materials*, 7(6) :420–422, June 2008.
- [10] A. J. Meixner. The Nobel Prize in Chemistry 2014 for the development of super-resolved fluorescence microscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(7) :1797–1800, January 2015.
- [11] S. W. Hell. Far-Field Optical Nanoscopy. *Science*, 316(5828) :1153–1158, May 2007.
- [12] M. Dyba and S. W. Hell. Focal Spots of Size $\lambda/3$ Open Up Far-Field Fluorescence Microscopy at 33 nm Axial Resolution. *Physical Review Letters*, 88(16) :163901, April 2002.

- [13] R. Heintzmann and G. Ficiz. Breaking the resolution limit in light microscopy. *Briefings in Functional Genomics & Proteomics*, 5(4) :289–301, January 2006.
- [14] A.j. Nelson and S.t. Hess. Localization microscopy : mapping cellular dynamics with single molecules. *Journal of Microscopy*, 254(1) :1–8, April 2014.
- [15] M. Orrit. Nobel Prize in Chemistry : Celebrating optical nanoscopy. *Nature Photonics*, 8(12) :887–888, December 2014.
- [16] S. Kawata and T. Sugiura. Movement of micrometer-sized particles in the evanescent field of a laser beam. *Optics Letters*, 17(11) :772, June 1992.
- [17] A. L. Mattheyses, S. M. Simon, and J. Z. Rappoport. Imaging with total internal reflection fluorescence microscopy for the cell biologist. *Journal of Cell Science*, 123(21) :3621–3628, January 2010.
- [18] L. Novotny. Effective Wavelength Scaling for Optical Antennas. *Physical Review Letters*, 98(26) :266802, June 2007.
- [19] A. Lewis, D. Lev, D. Sebag, P. Hamra, H. Levy, Y. Bernstein, A. Brahami, N. Tal, O. Goldstein, and T. Yeshua. The optical near-field : super-resolution imaging with structural and phase correlation. *Nanophotonics*, 3(1-2) :3–18, 2014.
- [20] A. Merlen and F. Lagugné-Labarthet. Imaging the Optical Near Field in Plasmonic Nanostructures. *Applied Spectroscopy*, 68(12) :1307–1326, December 2014.
- [21] E. H. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6(35) :356–362, August 1928.
- [22] E. H. Synge. An application of piezo-electricity to microscopy. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 13(83) :297–300, February 1932.
- [23] D. w Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical Stethoscopy - Image Recording with Resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 44(7) :651–653, 1984.
- [24] E. A. Ash and G. Nicholls. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature*, 237(5357) :510–512, June 1972.
- [25] L. Novotny, B. Hecht, and D. W. Pohl. Implications of high resolution to near-field optical microscopy. *Ultramicroscopy*, 71(1–4) :341–344, March 1998.
- [26] J.-C. Weeber, E. Bourillot, A. Dereux, J.-P. Goudonnet, Y. Chen, and C. Girard. Observation of Light Confinement Effects with a Near-Field Optical Microscope. *Physical Review Letters*, 77(27) :5332–5335, December 1996.
- [27] B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. F. Martin, and D. W. Pohl. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes : Fundamentals and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 112(18) :7761–7774, May 2000.

- [28] L. Novotny, D. W. Pohl, and B. Hecht. Scanning Near-Field Optical Probe with Ultrasmall Spot Size. *Optics Letters*, 20(9) :970–972, May 1995. WOS :A1995QV82900008.
- [29] B. Hecht, D. W. Pohl, and L. Novotny. Plasmons and local probes. *NATO ASI Serie E*, pages 21–23, 1995.
- [30] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak. Breaking the Diffraction Barrier : Optical Microscopy on a Nanometric Scale. *Science*, 251(5000) :1468–1470, March 1991.
- [31] J. Wessel. Surface-Enhanced Optical Microscopy. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2(9) :1538–1541, 1985.
- [32] F. Zenhausern, M. P. Oboyle, and H. K. Wickramasinghe. Apertureless Near-Field Optical Microscope. *Applied Physics Letters*, 65(13) :1623–1625, September 1994. WOS :A1994PH33200007.
- [33] A. Meixner, M. Bopp, and G. Tarrach. Direct Measurement of Standing Evanescent Waves with a Photon-Scanning Tunneling Microscope. *Applied Optics*, 33(34) :7995–8000, December 1994. WOS :A1994PZ82300021.
- [34] L. Salomon, F. Defornel, and Jp Goudonnet. Sample Tip Coupling Efficiencies of the Photon-Scanning Tunneling Microscope. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 8(12) :2009–2015, December 1991. WOS :A1991GX03200022.
- [35] E. Betzig, P. L. Finn, and J. S. Weiner. Combined shear force and nearfield scanning optical microscopy. *Applied Physics Letters*, 60(20) :2484–2486, May 1992.
- [36] K. Karraï and R. D. Grober. Piezo-electric tuning fork tip—sample distance control for near field optical microscopes. *Ultramicroscopy*, 61(1–4) :197–205, December 1995.
- [37] K. Wang, X. Wang, N. Jin, W. Huang, and J. Xu. The height regulation of a near-field scanning optical microscope probe tip. *Journal of Microscopy*, 194(2–3) :317–320, May 1999.
- [38] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, and L. Novotny. Facts and artifacts in near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 81(6) :2492–2498, March 1997. WOS :A1997WP16700005.
- [39] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. Optical microscopy using a single-molecule light source. *Nature*, 405(6784) :325–328, May 2000.
- [40] 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(1) :147–149, July 2003.
- [41] L. Aigouy, M. Mortier, J. Giérak, E. Bourhis, Y. De Wilde, P. Corstjens, and H. J. Tanke. Field distribution on metallic and dielectric nanoparticles observed with

- a fluorescent near-field optical probe. *Journal of Applied Physics*, 97(10) :104322, May 2005.
- [42] N. Chevalier, M. J. Nasse, J. C. Woehl, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, and S. Huant. CdSe single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy. *Nanotechnology*, 16(4) :613, April 2005.
- [43] Y. Sonnefraud, N. Chevalier, J.-F. Motte, S. Huant, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, M. T. Burnett, W. Ding, and S. A. Maier. Near-field optical imaging with a CdSe single nanocrystal-based active tip. *Optics Express*, 14(22) :10596–10602, October 2006.
- [44] Z. Liu, A. M. Ricks, H. Wang, N. Song, F. Fan, S. Zou, and T. Lian. High-Resolution Imaging of Electric Field Enhancement and Energy-Transfer Quenching by a Single Silver Nanowire Using QD-Modified AFM Tips. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(14) :2284–2291, July 2013.
- [45] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J. F. Roch. Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals. *Physica B : Condensed Matter*, 376–377 :926–929, April 2006.
- [46] A. Cuche, A. Drezet, J.-F. Roch, F. Treussart, and S. Huant. Grafting fluorescent nanodiamonds onto optical tips. *Journal of Nanophotonics*, 4(1) :043506–043506–6, 2010.
- [47] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11) :113002, March 2006.
- [48] M. Thomas, J. J. Greffet, R. Carminati, and J. R. Arias-Gonzalez. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Applied Physics Letters*, 85(17) :3863–3865, October 2004. WOS :000224798700071.
- [49] R. Carminati, J.-J. Greffet, C. Henkel, and J.M. Vigoureux. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Optics Communications*, 261(2) :368–375, May 2006.
- [50] K. H. Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence*, 1–2 :693–701, 1970.
- [51] V. Krachmalnicoff, E. Castanié, Y. De Wilde, and R. Carminati. Fluctuations of the Local Density of States Probe Localized Surface Plasmons on Disordered Metal Films. *Physical Review Letters*, 105(18) :183901, October 2010.
- [52] V. Krachmalnicoff, D. Cao, A. Cazé, E. Castanié, R. Pierrat, N. Bardou, S. Collin, R. Carminati, and Y. De Wilde. Towards a full characterization of a plasmonic nanostructure with a fluorescent near-field probe. *Optics Express*, 21(9) :11536–11545, May 2013.
- [53] D. Cao, A. Cazé, M. Calabrese, R. Pierrat, N. Bardou, S. Collin, R. Carminati, V. Krachmalnicoff, and Y. De Wilde. Mapping the Radiative and the Apparent Nonradiative Local Density of States in the Near Field of a Metallic Nanoantenna. *ACS Photonics*, January 2015.

- [54] P. Franken, G. Weinreich, C. Peters, and A. Hill. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4) :118–&, 1961.
- [55] P. Campagnola. Second Harmonic Generation Imaging Microscopy : Applications to Diseases Diagnostics. *Analytical Chemistry*, 83(9) :3224–3231, May 2011.
- [56] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov. Near-field second-harmonic generation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1817) :843–860, April 2004.
- [57] Y. Shen. Surface-Properties Probed by 2nd-Harmonic and Sum-Frequency Generation. *Nature*, 337(6207) :519–525, February 1989. WOS :A1989T173700053.
- [58] L. Marrucci, D. Paparo, G. Cerrone, C. de Lisio, E. Santamato, S. Solimeno, S. Ardizzone, and P. Quagliotto. Probing interfacial properties by optical second-harmonic generation. *Optics and Lasers in Engineering*, 37(5) :601–610, May 2002.
- [59] A. Rubano, T. Günter, M. Lilienblum, C. Aruta, F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, L. Marrucci, D. Paparo, and M. Fiebig. Optical second harmonic imaging as a diagnostic tool for monitoring epitaxial oxide thin-film growth. *Applied Surface Science*, 327 :413–417, February 2015.
- [60] C. C. Neacsu, G. A. Reider, and M. B. Raschke. Second-harmonic generation from nanoscopic metal tips : Symmetry selection rules for single asymmetric nanostructures. *Physical Review B*, 71(20) :201402, May 2005.
- [61] M. Labardi, M. Allegrini, M. Zavelani-Rossi, D. Polli, G. Cerullo, S. De Silvestri, and O. Svelto. Highly efficient second-harmonic nanosource for near-field optics and microscopy. *Optics Letters*, 29(1) :62–64, January 2004.
- [62] S. Takahashi and A. V. Zayats. Near-field second-harmonic generation at a metal tip apex. *Applied Physics Letters*, 80(19) :3479–3481, May 2002.
- [63] A. Bouhelier, M.R. Beversluis, and L. Novotny. Applications of field-enhanced near-field optical microscopy. *Ultramicroscopy*, 100(3–4) :413–419, August 2004.
- [64] D. Kleinman. Theory of Second Harmonic Generation of Light. *Physical Review*, 128(4) :1761–&, 1962.
- [65] H. Katz, K. Singer, J. Sohn, C. Dirk, L. King, and H. Gordon. Greatly Enhanced 2nd-Order Nonlinear Optical Susceptibilities in Donor-Acceptor Organic-Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 109(21) :6561–6563, October 1987.
- [66] S.K. Yesodha, C.K. Sadashiva Pillai, and N. Tsutsumi. Stable polymeric materials for nonlinear optics : a review based on azobenzene systems. *Progress in Polymer Science*, 29(1) :45–74, January 2004.
- [67] K. Singer, M. Kuzyk, and J. Sohn. 2nd-Order Nonlinear-Optical Processes in Orientationally Ordered Materials - Relationship Between Molecular and Macroscopic Properties. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 4(6) :968–976, June 1987.

- [68] G. Miyaji, N. Miyanaga, K. Tsubakimoto, K. Sueda, and K. Ohbayashi. Intense longitudinal electric fields generated from transverse electromagnetic waves. *Applied Physics Letters*, 84(19) :3855–3857, May 2004.
- [69] L. Novotny, E. J. Sanchez, and X. S. Xie. Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams. *Ultramicroscopy*, 71(1-4) :21–29, March 1998.
- [70] N. Anderson, A. Bouhelier, and L. Novotny. Near-field photonics : tip-enhanced microscopy and spectroscopy on the nanoscale. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 8(4) :S227, April 2006.
- [71] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, and L. Novotny. Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement. *Physical Review Letters*, 90(1), January 2003.
- [72] A. Hartschuh. Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(43) :8178–8191, 2008.
- [73] N. Mauser and A. Hartschuh. Tip-enhanced near-field optical microscopy. *Chemical Society Reviews*, 43(4) :1248–1262, January 2014.
- [74] N. Kazemi-Zanjani, S. Vedraïne, and F. Lagugné-Labarthet. Localized enhancement of electric field in tip-enhanced Raman spectroscopy using radially and linearly polarized light. *Optics Express*, 21(21) :25271–25276, October 2013.
- [75] L. Novotny. From near-field optics to optical antennas. *Physics Today*, 64(7) :47–52, July 2011.
- [76] A. Hartschuh, N. Anderson, and L. Novotny. Near-field Raman spectroscopy using a sharp metal tip. *Journal of Microscopy*, 210(3) :234–240, 2003.
- [77] A. Patsha, S. Dhara, and A. K. Tyagi. Localized tip enhanced Raman spectroscopic study of impurity incorporated single GaN nanowire in the sub-diffraction limit. *Applied Physics Letters*, 107(12) :123108, September 2015.
- [78] G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, C. Licitra, and G. Delapierre. Tip enhanced Raman spectroscopy on azobenzene thiol self-assembled monolayers on Au(111). *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(10) :1407–1412, 2009.
- [79] C. Hoppener and L. Novotny. Antenna-Based Optical Imaging of Single Ca²⁺ Transmembrane Proteins in Liquids. *Nano Letters*, 8(2) :642–646, February 2008.
- [80] Z. H. Kim and S. R. Leone. High-resolution apertureless near-field optical imaging using gold nanosphere probes. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(40) :19804–19809, October 2006. WOS :000241053400010.
- [81] 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) :017402, July 2006.
- [82] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny. Optical Antennas. *Advances in Optics and Photonics*, 1(3) :438, November 2009.

- [83] L. Novotny and N. van Hulst. Antennas for light. *Nature Photonics*, 5(2) :83–90, February 2011.
- [84] J.-J. Greffet. Nanoantennas for Light Emission. *Science*, 308(5728) :1561–1563, October 2005.
- [85] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, December 1972.
- [86] A. Downes, D. Salter, and A. Elfick. Heating effects in tip-enhanced optical microscopy. *Optics Express*, 14(12) :5216–5222, June 2006.
- [87] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, and M. Gu. White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(28) :5915–5921, July 2009.
- [88] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, and J. R. Krenn. Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters*, 95(25) :257403, December 2005.
- [89] P. Kusar, C. Gruber, A. Hohenau, and J. R. Krenn. Measurement and Reduction of Damping in Plasmonic Nanowires. *Nano Letters*, 12(2) :661–665, February 2012.
- [90] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, second edition edition, 2012.
- [91] R. Carminati, A. Cazé, D. Cao, F. Peragut, V. Krachmalnicoff, R. Pierrat, and Y. De Wilde. Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports*, 70(1) :1–41, March 2015.
- [92] L. Novotny, R. X. Bian, and X. S. Xie. Theory of nanometric optical tweezers. *Physical Review Letters*, 79(4) :645–648, July 1997.
- [93] P. Chaumet, A. Rahmani, and M. Nieto-Vesperinas. Optical Trapping and Manipulation of Nano-objects with an Apertureless Probe. *Physical Review Letters*, 88(12) :123601, March 2002.
- [94] A. Arbouet, F. Houdellier, R. Marty, and C. Girard. Interaction of an ultrashort optical pulse with a metallic nanotip : A Green dyadic approach. *Journal of Applied Physics*, 112(5) :053103–053103–7, September 2012.
- [95] W. Zhang, X. Cui, and O. J. F. Martin. Local field enhancement of an infinite conical metal tip illuminated by a focused beam. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(10) :1338–1342, 2009.
- [96] R. Rosei, F. Antonangeli, and U. M. Grassano. d bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science*, 37 :689–699, June 1973.
- [97] M. Guerrisi, R. Rosei, and P. Winsemius. Splitting of the interband absorption edge in Au. *Physical Review B*, 12(2) :557–563, July 1975.

- [98] A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, 37(22) :5271–5283, August 1998.
- [99] A. Alabastri, F. De Angelis, and R. Proietti Zaccaria. Heating processes in plasmonic resonances : a non-linear temperature dependent permittivity model. volume 9161, pages 91610U–91610U–5, 2014.
- [100] X. Wang, Y. Guillet, P. R. Selvakannan, H. Remita, and B. Palpant. Broadband Spectral Signature of the Ultrafast Transient Optical Response of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13) :7416–7427, April 2015.
- [101] P. Winsemius, M. Guerrisi, and R. Rosei. Splitting of Interband Absorption-Edge in Au - Temperature-Dependence. *Physical Review B*, 12(10) :4570–4572, 1975. WOS :A1975AY94800062.
- [102] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, January 2003.
- [103] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, January 1908.
- [104] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, August 2003.
- [105] 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, June 2008.
- [106] M. Kauranen and A. V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11) :737–748, November 2012.
- [107] S. Palomba and L. Novotny. Near-Field Imaging with a Localized Nonlinear Light Source. *Nano Letters*, 9(11) :3801–3804, November 2009.
- [108] A. Kinkhabwala, Z Yu, S Fan, Y Avlasevich, K Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11) :654–657, November 2009.
- [109] S. Kawata, Y. Inouye, and P. Verma. Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. *Nature Photonics*, 3(7) :388–394, July 2009.
- [110] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3) :205–213, March 2010.
- [111] R. C. Wadams, C.-W. Yen, D. P. Butcher Jr., H. Koerner, M. F. Durstock, L. Fabris, and C. E. Tabor. Gold nanorod enhanced organic photovoltaics : The importance of morphology effects. *Organic Electronics*, 15(7) :1448–1457, July 2014.
- [112] M. T. Hill and M. C. Gather. Advances in small lasers. *Nature Photonics*, 8(12) :908–918, December 2014.

- [113] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature*, 460(7259) :1110–1112, August 2009.
- [114] P. Zijlstra, P. M. R. Paulo, and M. Orrit. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod. *Nature Nanotechnology*, 7(6) :379–382, June 2012.
- [115] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, and R. G. Nuzzo. Nanostructured Plasmonic Sensors. *Chemical Reviews*, 108(2) :494–521, February 2008.
- [116] J. Berthelot, S. S. Aćimović, M. L. Juan, M. P. Kreuzer, J. Renger, and R. Quindant. Three-dimensional manipulation with scanning near-field optical nanotweezers. *Nature Nanotechnology*, 9(4) :295–299, April 2014.
- [117] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas. *Physical Review Letters*, 94(1) :017402, January 2005.
- [118] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Letters*, 4(5) :899–903, May 2004.
- [119] K. D. Osberg, N. Harris, T. Ozel, J. C. Ku, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Systematic Study of Antibonding Modes in Gold Nanorod Dimers and Trimers. *Nano Letters*, 14(12) :6949–6954, December 2014.
- [120] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P.-M. Adam, and P. Royer. Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. *Nano Letters*, 8(3) :935–940, March 2008.
- [121] P. Berini. Long-range surface plasmon polaritons. *Advances in Optics and Photonics*, 1(3) :484, November 2009.
- [122] S. Kawata. Plasmonics for Nanoimaging and Nanospectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 67(2) :117–125, February 2013.
- [123] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, and V. Sandoghdar. A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy. *Journal of Microscopy*, 202(1) :72–76, April 2001.
- [124] O. Sqalli, M.-P. Bernal, P. Hoffmann, and F. Marquis-Weible. Improved tip performance for scanning near-field optical microscopy by the attachment of a single gold nanoparticle. *Applied Physics Letters*, 76(15) :2134–2136, April 2000.
- [125] S. Jäger, A. M. Kern, M. Hentschel, R. Jäger, K. Braun, D. Zhang, H. Giessen, and A. J. Meixner. Au Nanotip as Luminescent Near-Field Probe. *Nano Letters*, 13(8) :3566–3570, August 2013.
- [126] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed. The ‘lightning’ gold nanorods : fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*, 317(6) :517–523, February 2000.

- [127] R. Kappeler, D. Erni, X. Cui, and L. Novotny. Field Computations of Optical Antennas. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(3) :686–691, May 0000.
- [128] C. Höppener, Z. J. Lapin, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Self-Similar Gold-Nanoparticle Antennas for a Cascaded Enhancement of the Optical Field. *Physical Review Letters*, 109(1) :017402, July 2012.
- [129] C. C. Neacsu, S. Berweger, R. L. Olmon, L. V. Saraf, C. Ropers, and M. B. Raschke. Near-Field Localization in Plasmonic Superfocusing : A Nanoemitter on a Tip. *Nano Letters*, 10(2) :592–596, February 2010.
- [130] Josip Mihaljevic, Christian Hafner, and Alfred J. Meixner. Grating enhanced apertureless near-field optical microscopy. *Optics Express*, 23(14) :18401, July 2015.
- [131] M. Mivelle. *Etude et développement de nano-antennes fibrées pour la microscopie en champ proche optique et la nano-photonique*. Besançon, December 2011.
- [132] D. Punj, M. Mivelle, S. B. Moparthi, T. S. van Zanten, H. Rigneault, N. F. van Hulst, M. F. García-Parajó, and J. Wenger. A plasmonic /‘antenna-in-box/’ platform for enhanced single-molecule analysis at micromolar concentrations. *Nature Nanotechnology*, 8(7) :512–516, July 2013.
- [133] Z. Yong, D. Y. Lei, C. H. Lam, and Y. Wang. Ultrahigh refractive index sensing performance of plasmonic quadrupole resonances in gold nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 9(1) :187, April 2014.
- [134] J. Xiao and L. Qi. Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals. *Nanoscale*, 3(4) :1383, 2011.
- [135] T. K. Sau and A. L. Rogach. Nonspherical Noble Metal Nanoparticles : Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control. *Advanced Materials*, 22(16) :1781–1804, 2010.
- [136] C. L. Johnson, E. Snoeck, M. Ezcurdia, B. Rodríguez-González, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and M. J. Hytch. Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles. *Nature Materials*, 7(2) :120–124, February 2008.
- [137] Z. Cansu Canbek, Robinson Cortes-Huerto, Fabienne Testard, Olivier Spalla, Simona Moldovan, Ovidiu Ersen, Andreas Wisnet, Guillaume Wang, Jacek Goniasowski, Claudine Noguera, and Nicolas Menguy. Twinned Gold Nanoparticles under Growth : Bipyramids Shape Controlled by Environment. *Crystal Growth & Design*, 15(8) :3637–3644, August 2015.
- [138] S. Nauert, A. Paul, Y.-R. Zhen, D. Solis, L. Vigderman, W.-S. Chang, E. R. Zubarev, P. Nordlander, and S. Link. Influence of Cross Sectional Geometry on Surface Plasmon Polariton Propagation in Gold Nanowires. *Acs Nano*, 8(1) :572–580, January 2014. WOS :000330542900058.

- [139] R. Gans. Strahlungsdiagramme ultramikroskopischer Teilchen. *Annalen der Physik*, 381(1) :29–38, January 1925.
- [140] S. Link and M. A. El-Sayed. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(3) :409–453, July 2000.
- [141] X. Huang, S. Neretina, and M. A. El-Sayed. Gold Nanorods : From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advanced Materials*, 21(48) :4880–4910, December 2009.
- [142] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16) :3073–3077, April 1999.
- [143] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, 88(7) :077402, January 2002.
- [144] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, T.-W. Lee, and S. K. Gray. Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations. *Physical Review B*, 76(23) :235428, December 2007.
- [145] P. Rai, N. Hartmann, J. Berthelot, J. Arocas, G. Colas des Francs, A. Hartschuh, and A. Bouhelier. Electrical Excitation of Surface Plasmons by an Individual Carbon Nanotube Transistor. *Physical Review Letters*, 111(2) :026804, July 2013.
- [146] T. Wang, E. Boer-Duchemin, Y. Zhang, G. Comtet, and G. Dujardin. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology*, 22(17) :175201, April 2011.
- [147] A. Mooradian. Photoluminescence of Metals. *Physical Review Letters*, 22(5) :185–187, February 1969.
- [148] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Physical Review B*, 33(12) :7923–7936, June 1986.
- [149] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11) :115433, September 2003.
- [150] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Dujardin. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature Materials*, 12(5) :426–432, May 2013.
- [151] A. Horneber, K. Braun, J. Rogalski, P. Leiderer, A. J. Meixner, and D. Zhang. Nonlinear optical imaging of single plasmonic nanoparticles with 30 nm resolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(33) :21288–21293, August 2015.

- [152] D.-S. Wang, F.-Y. Hsu, and C.-W. Lin. Surface plasmon effects on two photon luminescence of gold nanorods. *Optics Express*, 17(14) :11350–11359, July 2009.
- [153] T. Wang, D. Halaney, D. Ho, M. D. Feldman, and T. E. Milner. Two-photon luminescence properties of gold nanorods. *Biomedical optics express*, 4(4) :584–595, April 2013.
- [154] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht. Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods. *Physical Review Letters*, 95(26) :267405, December 2005.
- [155] J. Olesiak-Banska, K. Brach, M. Klekotko, M. Gordel, K. Matczyszyn, J. Zyss, and M. Samoc. Surface plasmon influence on two-photon luminescence from single gold nanorods. volume 8955, pages 89550C–89550C–7, 2014.
- [156] M. D. Wissert, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H.-J. Eisler. Highly localized non-linear optical white-light response at nanorod ends from non-resonant excitation. *Nanoscale*, 2(6) :1018–1020, June 2010.
- [157] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen. Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation. *Physical Review Letters*, 46(2) :145–148, January 1981.
- [158] H.-D. Deng, G.-C. Li, Q.-F. Dai, M. Ouyang, S. Lan, V. A. Trofimov, and T. M. Lysak. Size dependent competition between second harmonic generation and two-photon luminescence observed in gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 24(7) :075201, February 2013.
- [159] G. Liu, H. Deng, G. Li, L. Chen, Qi. Dai, S. Lan, and S. Tie. Nonlinear Optical Properties of Large-Sized Gold Nanorods. *Plasmonics*, 9(6) :1471–1480, August 2014.
- [160] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13214–13220, July 2005.
- [161] T. V. Shahbazyan and M. I. Stockman. *Plasmonics : Theory and Applications*. Springer Science & Business Media, January 2014.
- [162] K. Imura and H. Okamoto. Properties of Photoluminescence from Single Gold Nanorods Induced by Near-Field Two-Photon Excitation†. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(27) :11756–11759, July 2009.
- [163] V. Knittel, M. P. Fischer, T. de Roo, S. Mecking, A. Leitenstorfer, and D. Brida. Nonlinear Photoluminescence Spectrum of Single Gold Nanostructures. *ACS Nano*, 9(1) :894–900, January 2015.
- [164] J.-M. Friedt and É Carry. Introduction to the quartz tuning fork. *American Journal of Physics*, 75(5) :415–422, May 2007.
- [165] Nanonis GmbH. Piezoelectric quartz tuning forks for scanning probe microscopy. 2005.

- [166] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using highQ cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2) :668–673, January 1991.
- [167] F. Gao, X. Li, J. Wang, and Y. Fu. Dynamic behavior of tuning fork shear-force structures in a SNOM system. *Ultramicroscopy*, 142 :10–23, July 2014.
- [168] A. Castellanos-Gomez, N. Agraït, and G. Rubio-Bollinger. Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy. *Nanotechnology*, 20(21) :215502, May 2009.
- [169] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, K. Ensslin, H. J. Hug, P. J. A. van Schendel, and H. J. Güntherodt. Operation characteristics of piezoelectric quartz tuning forks in high magnetic fields at liquid helium temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 71(4) :1695–1697, April 2000.
- [170] A. G. T. Ruiten, K. O. van der Werf, J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo, W. H. J. Rensen, and N. F. van Hulst. Tuning fork shear-force feedback. *Ultramicroscopy*, 71(1–4) :149–157, March 1998.
- [171] K. Karrai and R. D. Grober. Piezoelectric tipsample distance control for near field optical microscopes. *Applied Physics Letters*, 66(14) :1842–1844, April 1995.
- [172] A. Naber. The tuning fork as sensor for dynamic force distance control in scanning near-field optical microscopy. *Journal of Microscopy*, 194(2-3) :307–310, May 1999.
- [173] P. Günther, U. Ch Fischer, and K. Dransfeld. Scanning near-field acoustic microscopy. *Applied Physics B*, 48(1) :89–92, January 1989.
- [174] B. P. Ng, Y. Zhang, S. W. Kok, and Y. C. Soh. An improved dynamic model of tuning fork probe for scanning probe microscopy. *Journal of Microscopy*, 234(2) :191–195, 2009.
- [175] M. Mrejen, A. Israel, H. Taha, M. Palchan, and A. Lewis. Near-field characterization of extraordinary optical transmission in sub-wavelength aperture arrays. *Optics Express*, 15(15) :9129, 2007.
- [176] M. Labardi. Dynamics of probes attached to quartz tuning forks for the detection of surface forces. *Nanotechnology*, 18(39) :395505, October 2007.
- [177] M. Barbic, L. Eliason, and J. Ranshaw. Femto-Newton force sensitivity quartz tuning fork sensor. *Sensors and Actuators A : Physical*, 136(2) :564–566, May 2007.
- [178] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, Khaled Morse, A. S. and, I. Tiemann, and S. Manus. Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks. *Review of Scientific Instruments*, 71(7) :2776–2780, July 2000.
- [179] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan, and A. J. Melmed. Fast, high-resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :980–984, August 1997.

- [180] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1) :013705, January 2007.
- [181] JPK Instruments. NanoWizard Handbook version 2.2, 2012.
- [182] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J.F. Martin. Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae. *Optics Express*, 20(12) :12860, June 2012.
- [183] C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot, J. Plain, A. Bouhelier, and O. Soppera. Plasmon-Based Free-Radical Photopolymerization : Effect of Diffusion on Nanolithography Processes. *Journal of the American Chemical Society*, 133(27) :10535–10542, July 2011.
- [184] C. Deeb, R. Bachelot, J. Plain, A.-L. Baudrion, S. Jradi, A. Bouhelier, O. Soppera, P. K. Jain, L. Huang, C. Ecoffet, L. Balan, and P. Royer. Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing. *ACS Nano*, 4(8) :4579–4586, August 2010.
- [185] F. H'dhili, R. Bachelot, G. Lerondel, D. Barchiesi, and P. Royer. Near-field optics : Direct observation of the field enhancement below an apertureless probe using a photosensitive polymer. *Applied Physics Letters*, 79(24) :4019–4021, December 2001.
- [186] B. J. Jung, H. J. Kong, Y.-H. Cho, K.-S. Lee, C. H. Park, D.-Y. Yang, and K.-S. Lee. Fabrication of sharp-needed conical polymer tip on the cross-section of optical fiber via two-photon polymerization for tuning-fork-based atomic force microscopy. *Optics Communications*, 286 :197–203, January 2013.
- [187] B. Ren, G. Picardi, and B. Pettinger. Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. *Review of scientific instruments*, 75(4) :837 – 841, March 2004.
- [188] X. Wang, Z. Liu, M.-D. Zhuang, H.-M. Zhang, X. Wang, Z.-X. Xie, D.-Y. Wu, B. Ren, and Z.-Q. Tian. Tip-enhanced Raman spectroscopy for investigating adsorbed species on a single-crystal surface using electrochemically prepared Au tips. *Applied Physics Letters*, 91(10) :101105–101105–3, September 2007.
- [189] L. Billot, L. Berguiga, M. L. de la Chapelle, Y. Gilbert, and R. Bachelot. Production of gold tips for tip-enhanced near-field optical microscopy and spectroscopy : analysis of the etching parameters. *European Physical Journal-Applied Physics*, 31(2) :139–145, August 2005.
- [190] J. Park, T. S. Hong, N. S. Lee, K. B. Kim, and Y. Seo. Viscosity dependence of electrochemical etching for gold tip fabrication. *Current Applied Physics*, 11(6) :1332–1336, November 2011.
- [191] G. Xu, Z. Liu, K. Xu, Y. Zhang, H. Zhong, Y. Fan, and Z. Huang. Constant current etching of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 83(10) :103708–103708–5, October 2012.

- [192] J. A. Morán Meza, J. Polesel-Maris, C. Lubin, F. Thoyer, A. Makky, A. Ouerghi, and J. Cousty. Reverse electrochemical etching method for fabricating ultra-sharp platinum/iridium tips for combined scanning tunneling microscope/atomic force microscope based on a quartz tuning fork. *Current Applied Physics*, 15(9) :1015–1021, September 2015.
- [193] J. A. MORÁN MEZA. *Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM*. PhD thesis, October 2013.
- [194] L. Libioulle, Y. Houbion, and J.-M. Gilles. Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 66(1) :97–100, January 1995.
- [195] M. Fotino. Nanotips by reverse electrochemical etching. *Applied Physics Letters*, 60(23) :2935–2937, June 1992.
- [196] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, March 1986.
- [197] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houdy. *Les nanosciences. Tome 1 : Nanotechnologies et nanophysique*, volume 1 of *Echelles*. Belin edition, 2009.
- [198] L. Douillard and F. Charra. High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(46) :464002, November 2011.
- [199] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jackel, G. Laurent, L. Douillard, and F. Charra. Selective Excitation of Individual Plasmonic Hotspots at the Tips of Single Gold Nanostars. *Nano Letters*, 11(2) :402–407, February 2011.
- [200] M. Cinchetti, A. Gloskovskii, S. A. Nepjiko, G. Schönhense, H. Rochholz, and M. Kreiter. Photoemission Electron Microscopy as a Tool for the Investigation of Optical Near Fields. *Physical Review Letters*, 95(4) :047601, July 2005.



Titre : Contrôle de l'orientation de molécules pour la réalisation de nanosources de lumière

Mots clés : Optique en champ proche, Plasmonique, Microscopie à sonde locale, Génération de seconde harmonique, Nanofil d'or, Diapason

Résumé : Ce travail concerne le développement d'un nouveau type de microscopie optique en champ proche (SNOM) basé sur la mise en œuvre de sondes dites actives qui utilisent le signal de génération de seconde harmonique (SHG) d'un petit nombre de molécules orientées. L'orientation de ces molécules est obtenue par l'application d'un champ électrique statique dans une jonction constituée d'une pointe métallique effilée placée à proximité d'un substrat conducteur et immergée dans une solution de molécules dipolaires non-linéaires. L'excitation laser de ces molécules localement orientées permet d'obtenir une polarisation non-linéaire à fréquence double qui constitue une nanosource de lumière intrinsèquement localisée et pouvant interagir avec le champ proche du substrat.

Nous nous sommes intéressés à l'imagerie de nano-objets lithographiés par cette technique de SNOM-SHG. Nous avons pu démontrer la possibilité d'obtenir une résolution de l'ordre de 200 nm, soit une résolution meilleure d'un facteur 2 par rapport à la limite de diffraction.

Nous avons ensuite étudié les moyens d'optimiser les performances de ce nouveau type de sondes SNOM-SHG. Une voie consiste à exploiter les propriétés d'antenne optique de pointes métalliques effilées, qui peuvent être le siège d'effets d'exaltation du champ électromagnétique résultant de la singularité géométrique de ces objets (extrémité effilée) ou de l'excitation de résonances plasmons. Afin de pouvoir quantifier ces effets, nous avons entrepris la caractérisation, par luminescence à deux photons (TPL), de nanofils d'or considérés

comme objets de référence pour mimer une pointe. Des fils lithographiés ainsi que des fils issus de chimie colloïdale ont été étudiés de façon à mieux comprendre à la fois l'influence de la forme et de la cristallinité des objets sur les exaltations de champ. Des études simultanées de la géométrie et des propriétés optiques d'un nanofil unique ont été menées au moyen d'un microscope optique inversé associé à une excitation laser et couplé à un microscope à force atomique (AFM) dont la pointe est préalablement réglée pour coïncider avec le spot laser. En balayant l'échantillon, nous pouvons directement confronter l'image topographique de l'objet à la cartographie de points chauds enregistrés à sa surface, le signal de TPL étant directement corrélé à la densité locale d'états électromagnétiques. Nous avons pu montrer que les fils lithographiés et les fils colloïdaux présentaient des facteurs d'exaltation locale de champ différents, la cristallinité des objets pouvant aussi être révélée que via l'analyse spectrale du signal de TPL émis.

Enfin, un dernier volet important de mon travail a consisté à faire évoluer le banc expérimental précédemment développé au laboratoire de façon à pouvoir réaliser simultanément des caractérisations de type SNOM-SHG et des caractérisations topographiques. Dans ce but, nous avons travaillé à l'intégration d'une tête AFM diapason sur notre banc de microscopie non-linéaire. Au-delà des aspects électroniques liés à l'optimisation du fonctionnement de ce diapason, le couplage du faisceau laser dans le microscope a également été entièrement reconfiguré.

Title : Control of the orientation of molecules towards the realization of nanosources of light

Keywords : Near-field optics, Plasmonics, Scanning probe microscopy, Second Harmonic Generation, Gold nanowires, Tuning fork

Abstract: This work deals with the development of a new kind of scanning near-field optical microscopy (SNOM) based on the realization of so-called active probes taking advantage of the second harmonic generation (SHG) signal coming from a few oriented molecules. The orientation of these molecules is obtained by applying a static electric field in a junction made of a sharp metallic tip placed close to a conductive substrate and immersed in a solution containing dipolar non-linear molecules. A second order nonlinear polarization is obtained from these locally oriented molecules following their excitation with a laser beam finally leading to a nanosource of light intrinsically localized and able to interact with the near-field of the substrate.

We have investigated this SNOM-SHG technique to image nano-objects made by e-beam lithography. We were able to demonstrate that a resolution of about 100 nm could be reached, which appears better (of a factor 2) than the diffraction limit.

We have then been focusing on the way to improve the capabilities of this new type of SNOM-SHG probes. One approach consists in taking advantage of the optical antenna effects that can occur at the end of sharp tips, where the electromagnetic field can be enhanced due to geometrical effects (sharp extremities) or due to the excitation of plasmon resonances. In order to quantify these field enhancements, we have carried out the characterization of gold nanowires using two-photon luminescence (TPL); considering these wires as

reference objects that can mimic tips. Nanowires made by e-beam lithography and nanowires synthesized by colloidal chemistry have both been studied in order to have a better understanding of the influence of the shape and the crystallinity on the field enhancements. Simultaneous analysis of the geometry and the optical properties of a single nanowire has been carried out using an inverted microscope associated to a laser excitation and coupled to an atomic force microscopy (AFM) which tip is previously aligned with the laser spot. When scanning the sample, we can directly correlate the topographic image of the object to the mapping of the hotspots recorded on its surface, the TPL signal being directly linked to the electromagnetic local density of states. We were able to evidence that both nanowires made by e-beam lithography or synthesized by colloidal chemistry exhibit different field enhancement factors, the crystallinity of the objects being also revealed following the spectral analysis of the emitted TPL signal.

Finally, a last important part of my work has dealt with the evolution of the experimental setup previously developed in the laboratory in order to be able to achieve simultaneously SNOM-SHG type and topographic characterizations. We have therefore been working on the integration of an AFM tuning fork head to our nonlinear optical bench. Above the electronic aspects related to the optimization of the tuning fork implementation, the coupling of the laser beam in the microscope has also been reconfigured.

