



HAL
open science

Caractérisation de la génération de second harmonique dans des nanostructures plasmoniques

Maeliss Ethis de Corny

► **To cite this version:**

Maeliss Ethis de Corny. Caractérisation de la génération de second harmonique dans des nanostructures plasmoniques. Optique [physics.optics]. Université Grenoble Alpes (France), 2018. Français. NNT: . tel-02073102

HAL Id: tel-02073102

<https://hal.science/tel-02073102>

Submitted on 19 Mar 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Maëliis ETHIS DE CORNY

Thèse dirigée par **Guillaume BACHELIER**, Enseignant-
Chercheur, Université Grenoble-Alpes, et
codirigée par **Serge HUANT**, Directeur de Recherche, Institut
Néel CNRS

préparée à l'**Institut Néel CNRS**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Caractérisation de la génération de second harmonique dans des nanostructures plasmoniques

Thèse soutenue publiquement le **7 décembre 2018**
devant le jury composé de :

Pr. Isabelle LEDOUX-RAK

Professeur, Ecole Normale Supérieure de Cachan, Présidente du Jury

Pr. Rachel GRANGE

Professeur, Institut d'Electronique Quantique de Zurich (Suisse),
Rapporteuse

Dr. Céline FIORINI

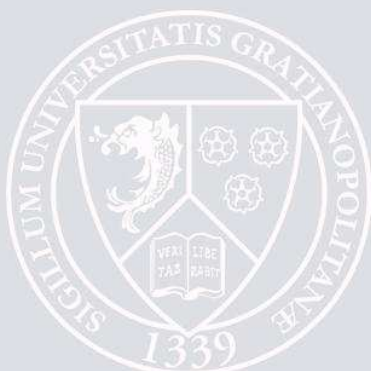
Ingénieur de recherche, Laboratoire d'Electronique et de nanoPhotonique
Organique de Saclay, Rapporteuse

Pr. Gilles RENVERSEZ

Professeur, Université d'Aix-Marseille, Examineur

Dr. Jean-Philippe POIZAT

Directeur de recherche, Institut Néel de Grenoble, Examineur



Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à mon directeur de thèse, Guillaume Bachelier, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser mon stage de fin d'étude puis ma thèse à l'Institut Néel, mais aussi pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité et sa pédagogie.

Je tiens à remercier Serge Huant, mon co-directeur de thèse, pour toute l'aide qu'il m'a apporté malgré son emploi du temps chargé et ses responsabilités de directeur de département.

Un grand merci à Nicolas Chauvet pour son soutien dans le développement du dispositif expérimental et son souci permanent de rendre service. Je remercie Guillaume Laurent pour sa contribution aux simulations numériques.

Je tiens également à remercier Gilles Nogues pour m'avoir formée à la fabrication des échantillons et pour toutes ses remarques constructives lors des réunions hebdomadaires.

Je remercie Géraldine Dantelle et Sylvain Regny, de l'équipe OPTIMA, qui ont permis la réalisation des expériences sur les nanocristaux d'iodates de lanthane.

Merci à Erik Dujardin et Jadab Sharma, du laboratoire CEMES de Toulouse, pour avoir contribué à cette thèse en élaborant les échantillons de nanoprismes en or.

Nous avons, au laboratoire, la chance de pouvoir être soutenus dans nos expériences par un grand nombre d'ingénieurs et de techniciens, je tiens sincèrement à les remercier, en particulier : David Jegouso, pour son aide précieuse dans l'alignement optique du dispositif expérimental, Sébastien Pairis et Simon Le Denmat pour m'avoir formée aux outils de microscopie électronique et champ proche nécessaires à la caractérisation des échantillons, Daniel Lepoittevin pour sa contribution au développement du microscope optique en champ proche. Je souhaite remercier l'ensemble de l'équipe Nanofab, et plus particulièrement, Jean-François Motte et Gwénaëlle Julie pour la fabrication des pointes optiques et le temps qu'ils ont consacré au développement des sondes nanostructurées. Je remercie également l'ensemble du service administratif et de gestion du laboratoire.

Merci à tous les membres de l'équipe NOF pour leur accueil.

Une thèse serait bien difficile sans le soutien et l'amitié des autres doctorants du laboratoire, un immense merci à Aline, Juliette, Beatrix, Nicolas, Loto, Airong, Quanbo, Sylvain, Louis, Corentin, Marco, Alexis... et tous les autres ! Nos diverses soirées gastronomiques et oenologiques, nos balades en montagne, nos soirées jeux et nos pauses madeleines ont été humainement très enrichissantes.

Enfin, plus personnellement, je tiens à remercier Jean-Baptiste pour son soutien permanent, son écoute attentive et ses paroles apaisantes, qui m'ont permis d'aborder la rédaction de ce manuscrit sereinement.

Table des matières

Introduction	5
1 Contexte : Génération de processus d'optique non-linéaires à l'échelle nanométrique	9
1 L'optique non-linéaire	10
1.1 Polarisation non-linéaire et équation d'onde	10
1.2 La génération de second harmonique	12
1.3 Autres processus d'optique non-linéaire du second ordre . .	17
1.4 Les processus d'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique	18
2 Les plasmons de surface localisés	20
2.1 Les propriétés optiques des métaux	20
2.2 Résonance plasmonique dans les nanostructures métalliques	25
2.3 Bilan	31
3 La plasmonique non-linéaire	32
3.1 Exaltation des effets non-linéaires des métaux	32
3.2 Élaboration de structures hybrides	38
4 Conclusion	41
2 Développement d'un dispositif expérimental et numérique pour l'étude de la SHG sur nanostructure unique	43
1 Fabrication des nanostructures plasmoniques	44
1.1 Synthèse par voie chimique	45
1.2 Lithographie électronique	47
2 Mise en place du dispositif expérimental	50
2.1 Le montage optique pour la SHG	50
2.2 Intégration du montage optique dans un dispositif expérimental complet	54
2.3 Mesure de la réponse SHG de nanoantennes en aluminium	56
3 Outil de calculs numériques	58
3.1 Présentation de la méthode de calcul numérique	58
3.2 Estimation de la réponse SHG pour la nanoantenne en aluminium	61
4 Conclusion	62

3	Étude de l'origine du processus de SHG dans des nanoantennes plasmoniques	65
1	Origine de la réponse SHG des nanostructures métalliques	66
1.1	Deux contributions distinctes : surfacique et volumique	66
1.2	Evaluer le poids des contributions	70
2	Détermination de la contribution dominante de la SHG pour l'aluminium et l'or	71
2.1	Prépondérance de la contribution surfacique dans les nanoantennes en aluminium	71
2.2	Prépondérance de la contribution volumique dans les nanoantennes en or	75
2.3	Les nanoprismes en or	79
3	Comparaison entre la SHG et la TPL	84
3.1	Le processus de TPL	84
3.2	Décorrélation spatiale entre la SHG et la TPL	85
4	Conclusion	86
4	Réalisation de structures hybrides pour exalter la SHG	89
1	Optimisation de la structure plasmonique : régime de double résonance	90
1.1	Mise en évidence de la double résonance dans les nanoantennes en aluminium	91
1.2	Condition d'accord des modes	93
1.3	Impact sur le signal de SHG	95
2	Etude des nanocristaux non-linéaires pour la SHG	96
2.1	Présentation et fabrication des nanocristaux de $La(IO_3)_3$	97
2.2	Réponse SHG des nanocristaux de $La(IO_3)_3$	99
3	Mise en place du microscope optique en champ proche	103
3.1	Principe de la microscopie en champ proche	104
3.2	Fabrication des pointes optiques	104
3.3	Intégration du SNOM à notre dispositif expérimental	110
3.4	Vers l'élaboration de structures hybrides en champ proche	112
3.5	Développement de pointes nanostructurées	117
4	Conclusion	119
	Conclusion	121
	Bibliographie	138

Introduction

Le besoin croissant d'échange et de stockage massif de données implique le développement de nouvelles méthodes de traitement de l'information. Le développement de composants optiques pour augmenter la capacité et la vitesse de calcul semble alors nécessaire.

Le traitement optique de l'information nécessite de mettre au point des composants photoniques capables de remplacer les actuels transistors électroniques dont sont composés les microprocesseurs. Dans cet engouement, l'optique non-linéaire intégrée prend alors tout son sens. En effet, les processus d'optique non-linéaire, en permettant la génération de nouvelles fréquences optiques [1, 2] mais surtout celle de paires de photons intriqués [3, 4], sont fondamentaux pour élaborer des portes logiques mais aussi crypter l'information échangée.

Le processus non-linéaire à l'origine de la création de paires de photons, appelé SPDC (pour *Spontaneous Paramétrique Down Conversion*), a pour inconvénient majeur d'être de faible efficacité [5]. Les dimensions nanométriques imposées par les puces informatiques exacerbent d'autant plus le problème, rendant ce processus difficilement observable à cette échelle.

Le défi est alors aujourd'hui de trouver un moyen pour surmonter la faible efficacité des processus d'optique non-linéaire en compensant la diminution des dimensions du milieu actif par l'apport d'une source d'énergie supplémentaire. De là, deux options sont envisageables : utiliser des cavités diélectriques [6, 7, 8, 9], possédant un grand facteur de qualité mais dont les dimensions sont limitées au micromètre, ou s'intéresser aux résonances plasmoniques supportées par les nanostructures métalliques. C'est ce deuxième point qui va nous intéresser ici.

En effet, les résonances de plasmons de surface localisés (abrégiés LSPRs pour *Localised Surface Plasmon Resonances*) proviennent de l'oscillation collective des électrons libres d'un milieu métallique due à une excitation électromagnétique [10, 11]. Cette oscillation de charges entraîne une exaltation locale du champ électrique à proximité du métal. La capacité à exalter et confiner le champ électrique à des échelles sub-longueur d'onde, ainsi que les propriétés optiques uniques de ce type de nanoparticules, ont conduit à leur utilisation dans des applications diverses comme la détection biologique [12, 13], l'énergie solaire [14, 15], le traitement des tumeurs cancéreuses [16, 17], les super-lentilles pour l'imagerie sub-longueur d'onde [18, 19],...

Le but du projet de recherche dans lequel s'inscrit ce travail de thèse consiste à utiliser les propriétés plasmoniques des métaux pour concevoir une nanostructure

capable de générer le processus de SPDC à l'échelle nanométrique. Afin de pouvoir atteindre cet objectif, il est dans un premier temps nécessaire de comprendre et d'optimiser au maximum l'émission du processus de génération de second harmonique (abrégé SHG pour *Second Harmonic Generation*) dans les nanostructures métalliques. En effet, cet autre processus non-linéaire du second ordre permettant de générer à partir de deux photons incidents de fréquences identiques un photon possédant une fréquence double, est plus facilement observable. En concevant une nanostructure métallique capable d'exalter au maximum le processus de SHG, les probabilités d'observer le processus inverse sont de ce fait accrues.

Au cours de ma thèse, je me suis donc essentiellement intéressée à ce processus de SHG dans différentes nanostructures plasmoniques afin de 1) comprendre les mécanismes à l'origine de ce processus non-linéaire dans les métaux et 2) exalter l'intensité SHG soit en atteignant un régime de double résonance dans l'aluminium, soit en tentant d'élaborer une structure hybride métal/diélectrique.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

- Au cours du chapitre 1, nous aborderons le cadre théorique de la plasmonique non-linéaire. Ce chapitre est composé de trois sections. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux processus d'optique non-linéaire du second ordre et en particulier au processus de second harmonique dont il sera essentiellement question par la suite. Ensuite, nous étudierons le mécanisme de résonance de plasmon de surface localisé intervenant dans les nanostructures métalliques afin de mieux comprendre comment il peut être à l'origine d'une exaltation intense du champ électrique local. Pour finir, nous verrons dans la troisième partie, comment ces deux domaines peuvent être couplés afin de réaliser des nanostructures plasmoniques efficaces pour la conversion de fréquence.
- Le chapitre 2 s'intéresse à la mise en place du dispositif expérimental et des simulations numériques utilisés pour étudier les nanostructures plasmoniques. Nous verrons notamment que notre volonté d'étudier ces nanostructures individuellement implique des contraintes importantes tant sur la mise en place du dispositif de mesures optiques que sur la méthode de fabrication des échantillons.
- Le chapitre 3 porte sur l'origine du signal de SHG dans les métaux. Nous verrons que dans ce type de matériaux plusieurs sources peuvent être à l'origine de la génération de second harmonique. Estimer le poids de chacune des contributions dans le processus non-linéaire est alors essentiel pour pouvoir comprendre l'origine du processus observé et donc mieux l'estimer numériquement. Nous discuterons alors notre méthode pour évaluer ces contributions et présenterons les résultats obtenus dans des nanoantennes et des nanoprismes en aluminium et en or.
- Pour finir, le chapitre 4 sera consacré à l'optimisation du processus de SHG dans les nanostructures plasmoniques. Nous commencerons par montrer

qu'il est possible de réaliser une structure plasmonique compacte capable de supporter un régime de double résonance, c'est-à-dire présentant à la fois une résonance à la fréquence fondamentale et une à la fréquence harmonique. Couplé à un accord des modes à l'excitation et à l'émission, nous verrons que ce phénomène permet d'exalter fortement l'intensité non-linéaire générée par le métal. Pour aller plus loin dans l'optimisation du signal de SHG, une idée est de coupler cette structure doublement résonante à un milieu diélectrique nanométrique en élaborant une structure hybride. Le but est alors ici de bénéficier à la fois de la forte exaltation du champ électrique fourni par le métal et de la forte non-linéarité intrinsèque supportée par les milieux diélectriques non-centrosymétriques. En vue de réaliser une telle structure, nous avons étudié, au cours de cette thèse, la réponse SHG d'un nouveau milieu non-linéaire, les iodates de lanthane, afin d'estimer leur capacité à intégrer une structure hybride. Ensuite, nous avons entrepris la mise au point d'une technique de fabrication de ces structures hybrides en développant un microscope optique en champ proche sur le dispositif expérimental. Ce microscope sera utilisé pour manipuler les nanocristaux non-linéaires à proximité des structures métalliques.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1

Contexte : Génération de processus d'optique non-linéaires à l'échelle nanométrique

Sommaire

1	L'optique non-linéaire	10
1.1	Polarisation non-linéaire et équation d'onde	10
1.2	La génération de second harmonique	12
1.3	Autres processus d'optique non-linéaire du second ordre	17
1.4	Les processus d'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique	18
2	Les plasmons de surface localisés	20
2.1	Les propriétés optiques des métaux	20
2.2	Résonance plasmonique dans les nanostructures métalliques	25
2.3	Bilan	31
3	La plasmonique non-linéaire	32
3.1	Exaltation des effets non-linéaires des métaux	32
3.2	Élaboration de structures hybrides	38
4	Conclusion	41

Au cours de ce chapitre, nous allons aborder les différents concepts nécessaires à la compréhension de mon travail de thèse. Nous aborderons, dans un premier temps, des notions d'optique non-linéaire afin de mieux comprendre les mécanismes physiques à l'origine du processus de génération de second harmonique dans les milieux non-linéaires. Ensuite, nous nous intéresserons aux propriétés optiques des métaux afin de préciser comment les nanoparticules métalliques peuvent être source de champs électriques intenses. Pour finir, nous définirons, à l'aide d'exemples issus de la littérature, les différentes stratégies pour coupler les domaines de l'optique non-linéaire et de la plasmonique afin de concevoir des sources non-linéaires efficaces à l'échelle nanométrique.

1 L'optique non-linéaire

L'optique non-linéaire est un domaine de l'optique qui étudie les interactions lumière-matière lorsque la réponse d'un milieu à une excitation électromagnétique n'est plus linéairement proportionnelle au champ électrique appliqué. La principale conséquence de ces phénomènes est la génération d'ondes harmoniques possédant des fréquences d'oscillation différentes de l'onde dite fondamentale [1, 2, 20, 21, 22]. Ces processus de conversion de fréquences ne peuvent avoir lieu que sous illumination intense et leur observation nécessite donc l'utilisation de sources laser. C'est pourquoi, les premières expériences d'optique non-linéaire n'ont été menées que dans les années 60 par Franken [23]. Le premier effet non-linéaire à avoir été observé est le processus de génération de second harmonique en 1961, qui permet de générer des photons au double de la fréquence fondamentale.

Les processus d'optique non-linéaire sont désormais largement utilisés dans le milieu industriel, notamment pour la diversification des sources laser [24] en permettant l'émission laser à de nouvelles fréquences optiques jusqu'alors inaccessibles. Pour exemple, la figure 1.1 est une photographie d'un dispositif optique commercial permettant la génération, à partir d'un unique faisceau fondamental émis à 810 nm, de plusieurs faisceaux laser de fréquences différentes.

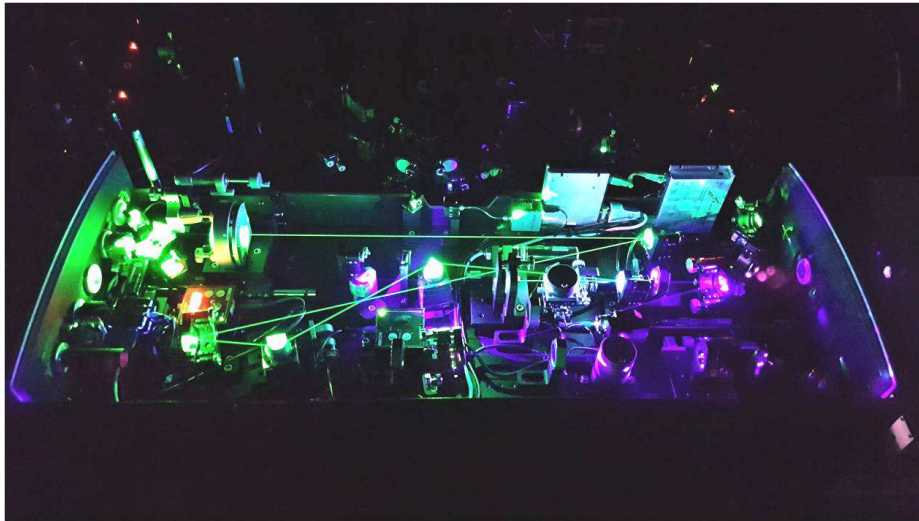


FIGURE 1.1 – Photographie de l'INSPIRE, un dispositif commercial utilisant les processus d'optique non-linéaire pour produire à partir d'un unique faisceau laser fondamental à 810 nm un faisceau harmonique à la longueur d'onde moitié (en bleu sur l'image) puis un faisceau issu du processus de SPDC (en vert sur l'image).

1.1 Polarisation non-linéaire et équation d'onde

L'excitation d'un milieu par un champ électrique monochromatique entraîne un mouvement d'oscillation du nuage d'électrons causant un déplacement de la densité électronique. Le dipôle électrique induit par ce déplacement momentané

de charges oscille alors à la fréquence du champ incident. La réponse du milieu à cette excitation électrique est caractérisée par la polarisation volumique \vec{P} . Dans le régime linéaire, cette polarisation dépend de l'amplitude du champ électrique appliqué [25] :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) \quad (1.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(1)}$ est appelée susceptibilité linéaire.

A partir des équations de Maxwell, il est possible d'obtenir l'équation décrivant la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu associé à cette polarisation :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.2)$$

La partie gauche de l'équation (1.2) correspond à l'équation de propagation de l'onde dans le vide, tandis que la partie droite représente les termes sources.

La polarisation linéaire et l'équation d'onde associée permettent de décrire un grand nombre de processus optiques tels que le travail d'une lentille ou d'un miroir. Cependant, dans le cas d'un champ appliqué intense, comme celui généré par une source laser, il est nécessaire d'introduire des termes d'ordre supérieur dans l'expression de la polarisation. En effet, dans ce cas, la polarisation du milieu doit être écrite comme une série de puissance du champ électrique incident, telle que :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(\omega) + \dots] \quad (1.3)$$

soit,

$$\vec{P}(\omega) = \vec{P}^{(1)}(\omega) + \vec{P}^{(2)}(\omega) + \vec{P}^{(3)}(\omega) + \dots \quad (1.4)$$

où $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité d'ordre n et $P^{(n)}$ la polarisation non-linéaire d'ordre n.

Par suite, en ajoutant un terme source non-linéaire à l'équation de propagation définie en (1.2), nous pouvons définir l'équation d'onde non-linéaire dans le domaine fréquentiel :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, \omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, \omega) \quad (1.5)$$

A l'aide de l'équation (1.1) et en sachant que $\epsilon(\vec{r}, \omega) = 1 + \chi^{(1)}(\vec{r}, \omega)$ pour un milieu isotrope, l'équation (1.5) peut se réécrire comme :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\vec{r}, \omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, \omega) \quad (1.6)$$

Si l'on considère le milieu comme isotrope et homogène, le terme de gauche de l'équation (1.6) est réduit à :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E} \quad (1.7)$$

L'équation d'onde non-linéaire devient alors :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\omega^2 \mu_0 \vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, \omega) \quad (1.8)$$

La polarisation non-linéaire $P^{(NL)}$ joue ainsi le rôle de terme source pour le champ à la fréquence ω .

1.2 La génération de second harmonique

Au cours de cette thèse, nous nous sommes exclusivement intéressés aux processus d'optique non-linéaire du second ordre et plus précisément au processus de génération de second harmonique, dans lequel deux photons à ω_1 sont convertis en un photon à ω_2 .

Pour générer ce processus, lié à la polarisation non-linéaire d'ordre 2, notée $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E} \vec{E}$, on applique une onde monochromatique, de pulsation ω_1 et s'écrivant :

$$E_1(z, t) = A_1(z) e^{i(-\omega_1 t + k_1 z)} + c.c. \quad (1.9)$$

sur un milieu ayant une susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ non nulle. Une polarisation non-linéaire $P^{(2)}$ est alors créée telle que :

$$P^{(2)} = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} |A_1|^2 + \epsilon_0 \chi^{(2)} A_1^2 e^{i(-2\omega_1 t + 2k_1 z)} + c.c. \quad (1.10)$$

La polarisation non-linéaire induite est composée de deux termes distincts. Le premier, indépendant de la fréquence, est à l'origine d'un processus non-radiatif nommé rectification optique, que nous ne développerons pas ici. Le second terme, quant à lui, oscille à la fréquence $\omega_2 = 2\omega_1$. Il donne alors naissance à une onde harmonique se propageant dans le milieu non-linéaire au double de la fréquence fondamentale, il s'agit du processus de génération de second harmonique.

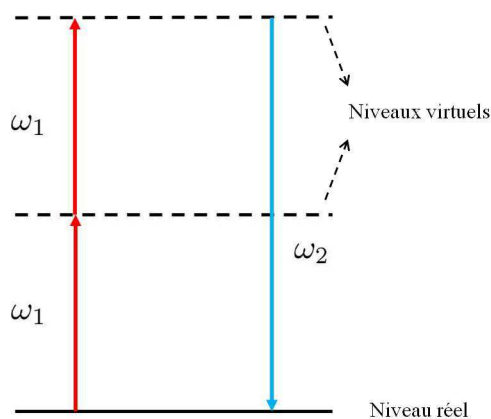


FIGURE 1.2 – Schéma du processus de génération de second harmonique.

Le processus de SHG peut être vu comme un échange de photons entre les différentes composantes fréquentielles du champ. Le schéma 1.2, illustrant le processus de SHG, montre que lors de ce phénomène deux photons incidents à la pulsation ω_1 sont détruits et qu'un photon à la fréquence $\omega_2 = 2\omega_1$ est créé. Un détail important à noter sur ce schéma est la présence d'états virtuels, représentés ici par des traits pointillés, qui ne sont pas des niveaux d'énergie du système. La présence de tels niveaux permet notamment d'assurer le caractère instantané et cohérent des processus d'optique non-linéaire, contrairement aux niveaux réels où les électrons, pouvant être stockés, engendrent une émission spontanée.

Accord de phase

La dispersion chromatique du milieu non-linéaire entraîne un déphasage entre les ondes fondamentales et harmoniques. Au cours de la propagation dans le milieu, ces ondes, n'oscillant pas en phase, interfèrent successivement constructivement et destructivement. Ce phénomène d'interférence, limitant considérablement l'efficacité de conversion du milieu non-linéaire, peut être supprimé en satisfaisant la condition d'accord de phase du système.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous allons nous intéresser à cette condition d'accord de phase pour le processus de génération de second harmonique. Tout d'abord, si on considère une onde plane se propageant selon la direction z de la forme, $E(z, \omega) = A(z, \omega)e^{ik(\omega)z}$, par substitution dans l'équation (1.8), nous obtenons :

$$\frac{\partial^2 E(z, \omega)}{\partial z^2} + k^2(\omega)E(z, \omega) = -\omega^2 \mu_0 \vec{P}^{(NL)}(z, \omega) \quad (1.11)$$

avec $k^2(\omega) = \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}$ et

$$\frac{\partial^2 E(z, \omega)}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} [A(z) e^{ik(\omega)z}] = \left[\frac{\partial^2 A(z)}{\partial z^2} + 2ik(\omega) \frac{\partial A(z)}{\partial z} - k^2(\omega) A(z) \right] e^{ik(\omega)z} \quad (1.12)$$

En utilisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable, qui implique que,

$$\left| \frac{\partial^2 A(z)}{\partial z^2} \right| \ll \left| 2k(\omega) \frac{\partial A(z)}{\partial z} \right| \quad (1.13)$$

le premier terme de l'équation (1.11) peut se réécrire comme :

$$\frac{\partial^2 E(z, \omega)}{\partial z^2} \approx \left[2ik(\omega) \frac{\partial A(z)}{\partial z} - k^2(\omega) A(z) \right] e^{ik(\omega)z} \quad (1.14)$$

L'équation d'onde non-linéaire prend alors une forme simplifiée :

$$\frac{\partial A(z)}{\partial z} = \frac{i\omega}{2\epsilon_0 n(\omega) c} \vec{P}^{(NL)}(z, \omega) \cdot e^{-ik(\omega)z} \quad (1.15)$$

L'équation (1.15) permet de nous rendre compte que la polarisation non-linéaire est un terme source de $A_1(z)$ qui croît avec z .

1. L'OPTIQUE NON-LINÉAIRE

La polarisation non-linéaire du second-ordre définie dans l'expression (1.10) peut être réécrite en ne prenant en compte que le terme générant le doublage de fréquence, comme :

$$P_2^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} A_1^2(z, \omega) \exp(2ik_1 z) \quad (1.16)$$

Dans le cas de la génération de second harmonique, l'équation de propagation non-linéaire (1.15) peut alors s'écrire comme :

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2}{2n_2\epsilon_0 c} P^{(2)}(z, \omega) \exp(-ik_2 z) \quad (1.17)$$

Soit,

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{2n_2 c} A_1^2(z, \omega) \exp(i\Delta k z) \quad (1.18)$$

La résolution de l'équation (1.18) donne alors :

$$A_2(z) = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{2n_2 c} A_1^2(0) \frac{\exp(i\Delta k z) - 1}{i\Delta k} \quad (1.19)$$

ou encore :

$$A_2(z) = \frac{i\omega_2 \chi^{(2)}}{n_2 c} A_1^2(0) z e^{i\Delta k z} \text{sinc}(\Delta k z / 2) \quad (1.20)$$

L'intensité du signal harmonique étant égale à la norme au carré du champ, nous trouvons que :

$$I(z) \propto z^2 \text{sinc}^2(\Delta k z / 2) \quad (1.21)$$

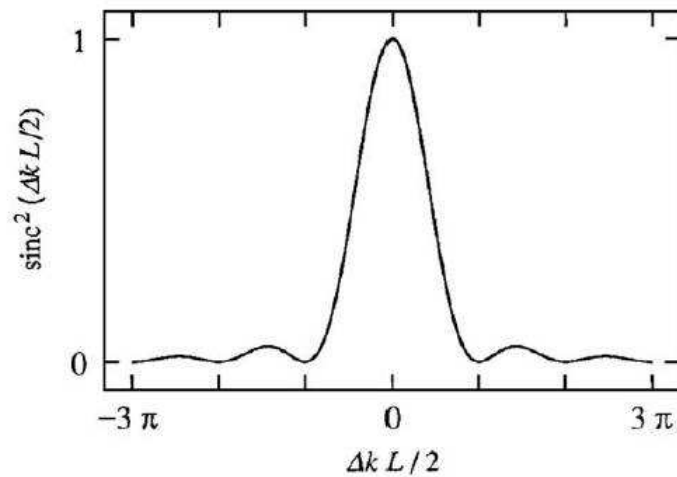


FIGURE 1.3 – Effet du désaccord de phase sur l'efficacité du processus de SHG, figure issue de [1].

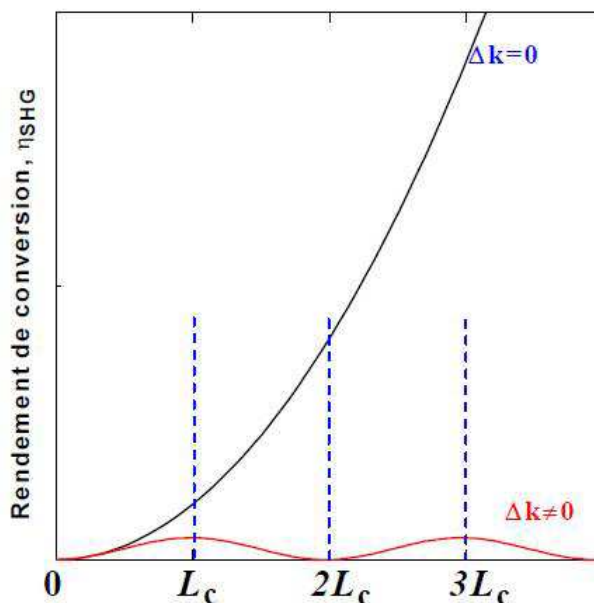


FIGURE 1.4 – Evolution du rendement du processus de SHG en fonction de la distance de propagation dans le cristal non-linéaire lorsque l'accord de phase est respecté (courbe noire) ou non (courbe rouge), figure issue de [26].

Pour un cristal non-linéaire de longueur L , l'intensité SHG émise à la sortie du cristal est donc proportionnelle à $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$. Le paramètre Δk définit donc la dépendance longitudinale de l'efficacité du processus non-linéaire. Lorsqu'il est non nul, l'intensité non-linéaire en sortie de cristal varie comme le terme $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$ (figure 1.3). Dans ce cas, la polarisation non-linéaire et le champ électrique rayonné interfèrent successivement constructivement et destructivement (courbe rouge de la figure 1.4). La longueur de cohérence, notée L_c , définit alors la distance sur laquelle les ondes se propagent avant d'être en déphasage de π . Pour les milieux non-linéaires usuellement utilisés, la valeur de L_c vaut entre $1 \mu\text{m}$ dans l'ultra-violet et $100 \mu\text{m}$ dans l'infra-rouge moyen [1].

Comme le montre la figure 1.3, l'intensité SHG en sortie de cristal est maximisée lorsque Δk est nul, on parle alors d'accord de phase. Pour la génération de second harmonique, la condition d'accord de phase est respectée lorsque le nombre d'onde de l'onde harmonique vaut deux fois celui de l'onde fondamentale, comme illustré sur la figure 1.5, soit :

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0 \quad (1.22)$$

Dans cette configuration, toutes les ondes, en phase, interfèrent constructivement tout au long de la propagation et l'intensité harmonique croît proportionnellement au carré de la position dans le cristal. Cette configuration correspond à la courbe noire de la figure 1.4. Dans ce cas, le rendement du processus non-linéaire peut atteindre des valeurs de l'ordre de 80% dans le KTP [26]. En pratique, la condition d'accord de phase peut être réalisée en utilisant des cristaux biréfringents

possédant des indices de réfraction différents selon la fréquence et la polarisation de l'onde [1].

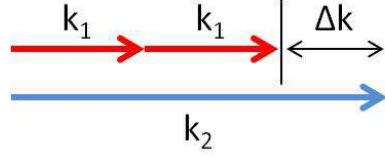


FIGURE 1.5 – Schéma du désaccord de phase pour le processus de génération de second harmonique.

Susceptibilité non-linéaire d'ordre 2

Comme nous venons de le voir, un des éléments clés régissant la génération de second harmonique est le terme de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2, noté $\chi^{(2)}$. La polarisation non-linéaire générée selon une direction peut résulter de la combinaison de composantes du champ selon plusieurs directions. Le champ incident et la polarisation induite sont donc liés par une relation tensorielle :

$$P_x = \epsilon_0[\chi_{xxx}E_xE_x + \chi_{xxy}E_xE_y + \chi_{xxz}E_xE_z + \dots] \quad (1.23)$$

Si l'on généralise pour toutes les composantes de la polarisation induite, on trouve alors que la susceptibilité d'ordre 2 est un tenseur de rang trois ayant 27 composantes, notées χ_{ijk} suivant les axes (x,y,z). En tenant compte de la commutativité des produits $E_i(\omega)E_k(\omega) = E_k(\omega)E_i(\omega)$, le tenseur se réduit à 18 composantes indépendantes. Ainsi, l'expression décrivant la polarisation non-linéaire du second ordre peut s'écrire :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yyz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

D'après Kleinman [27], à condition d'être hors des fréquences de résonance du matériau, le tenseur $\chi^{(2)}$ est invariant par permutation des indices ijk , soit :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (1.25)$$

En prenant en compte cette symétrie, le nombre d'éléments à déterminer est réduit à 10, comme mis en évidence en bleu dans l'expression (1.26).

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{xxy} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{xyy} & \chi_{xyy} \\ \chi_{xxz} & \chi_{yyz} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

Pour la grande majorité des matériaux, fréquemment utilisés pour générer des processus du second ordre, les valeurs des composantes du tenseur sont tabulées. Ainsi, il est possible d'évaluer l'efficacité de conversion du milieu selon les différents axes, les milieux non-linéaires ayant généralement un axe privilégié pour la génération de photons harmoniques.

Importance de la symétrie

Cependant, tous les milieux n'ont pas la possibilité de générer des processus non-linéaires du second ordre. En effet, si l'on considère un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire possédant une symétrie d'inversion dans sa maille cristalline, le milieu doit rester inchangé par symétrie ponctuelle $r \rightarrow -r$. Par suite, le tenseur des susceptibilités non-linéaires doit également rester invariant lors de cette transformation, impliquant :

$$\chi_{xyz} = -\chi_{xyz} \Rightarrow \chi_{xyz} = 0 \quad (1.27)$$

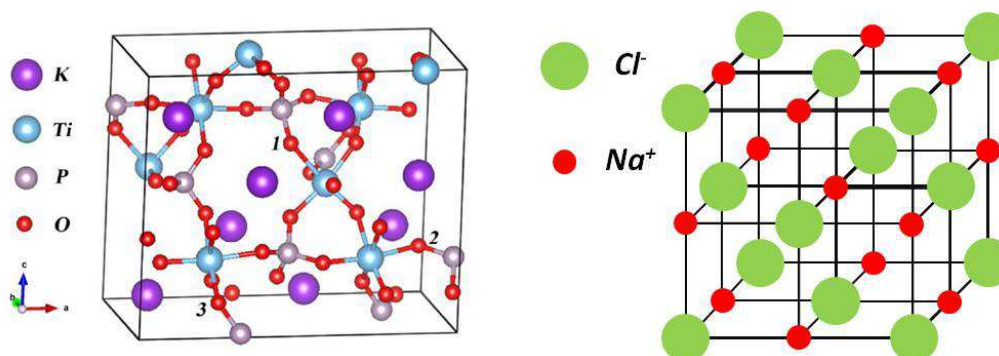


FIGURE 1.6 – Schémas de la structure d'un cristal de KTP non-centrosymétrique (gauche) (figure issue de [28]) et de celle d'un cristal de NaCl possédant des centres d'inversion dans sa maille (droite).

Pour ce type de milieu, le tenseur de susceptibilité d'ordre 2 est donc nul et le milieu ne peut pas générer de processus non-linéaire du second ordre. Les milieux gazeux, liquides, ainsi que les cristaux centro-symétriques sont concernés par cette restriction. A noter que la génération de processus d'optique non-linéaire du troisième ordre n'est, elle, pas soumise à cette règle de symétrie. A titre de comparaison, l'illustration de la figure 1.6 montre la structure cristalline d'un milieu centrosymétrique, le NaCl (droite), et celle d'un cristal non-linéaire, très fréquemment utilisé en optique non-linéaire, le KTP (gauche).

1.3 Autres processus d'optique non-linéaire du second ordre

Il existe d'autres processus d'optique non-linéaire du second ordre tels que la somme de fréquence et la fluorescence paramétrique.

La somme de fréquence (abrégée SFG pour *Sum Frequency Generation*) est un processus analogue à la SHG, à la différence qu'il fait intervenir deux faisceaux lasers incidents ayant deux longueurs d'onde différentes. A l'issue du processus, un photon à la pulsation ω_3 , tel que :

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (1.28)$$

est généré. Le schéma du processus est présenté en figure 1.7 (gauche).

Dans le cas de la fluorescence paramétrique (ou SPDC), dont un schéma est donné en figure 1.7 (droite), une seule excitation monochromatique est nécessaire. Le milieu non-linéaire est alors utilisé pour séparer le faisceau laser en paires de photons dont les énergies et les moments combinés ont pour valeurs ceux du photon incident :

$$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 \quad (1.29)$$

Ce processus tient un rôle important en optique quantique pour obtenir une source de paires de photons intriqués.

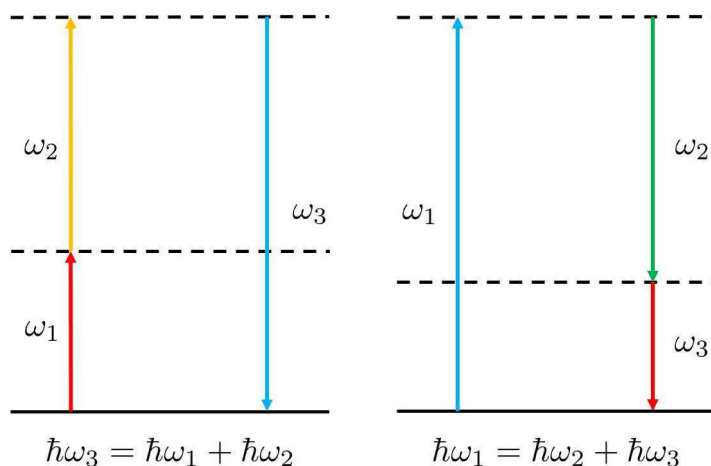


FIGURE 1.7 – Schémas des processus non-linéaires de SFG (gauche) et de fluorescence paramétrique (droite).

Bien que ces deux processus n'ont pas été étudiés au cours de cette thèse, ils ont joué un rôle important lors dans la conception du dispositif expérimental, comme nous le verrons au cours du chapitre 2.

1.4 Les processus d'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique

Nous allons désormais nous intéresser aux processus non-linéaires lorsque les dimensions du milieu actif sont réduites à quelques dizaines de nanomètres.

Une des différences importantes à cette échelle est qu'il est possible de négliger les effets dus à la dispersion chromatique, les nanocristaux non-linéaires ayant des dimensions inférieures à la longueur d'onde incidente. Ainsi, les interférences destructives intervenant à plus grande échelle n'ont plus lieu, ce qui permet de passer outre la condition d'accord de phase pour générer des signaux harmoniques. Cependant, la diminution du volume du milieu non-linéaire engendre une diminution drastique de la puissance harmonique générée par le milieu.

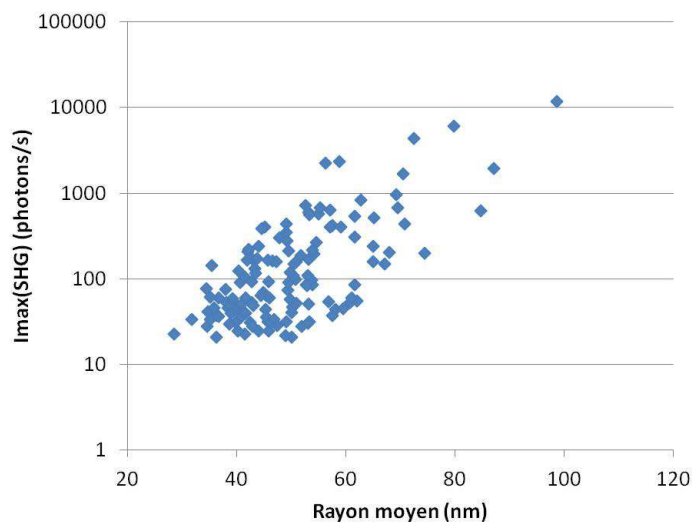


FIGURE 1.8 – Mesures de l'intensité harmonique (en photons émis par seconde) émise par des nanocristaux de KTP en fonction de leur rayon moyen (en nm).

Pour mettre en évidence ce phénomène, des mesures de SHG sur des nanocristaux de KTP (ou Titanyl phosphate de potassium) sont montrées en figure 1.8. Ce graphique, obtenu par Nicolas Chauvet (doctorant à l'Institut Néel), représente l'intensité SHG (en photons émis par seconde) générée par des nanocristaux de KTP [29, 30] en fonction de leur rayon moyen (en nm) et pour une puissance incidente de $280 \mu\text{W}$. Les rayons moyens sont ici calculés à l'aide des images des nanocristaux obtenues au microscope électronique à balayage (abrégé SEM pour *Scanning Electron Microscope*). Nous observons à partir des données de la figure 1.8 que réduire le rayon du nanocristal d'un ordre de grandeur engendre une diminution importante de l'intensité non-linéaire générée.

Un des défis de l'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique est donc de compenser la perte importante d'intensité non-linéaire due à la diminution du milieu actif en apportant à ce dernier un champ électrique fondamental plus intense. Pour cela, une idée est de coupler les nanocristaux non-linéaires à des nanostructures métalliques qui ont la capacité d'exalter localement le champ électrique fondamental. Ce phénomène d'exaltation du champ est appelé résonance de plasmons de surface localisés.

2 Les plasmons de surface localisés

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un objet métallique entraîne l'oscillation collective des électrons libres de la bande de conduction du métal. Ces oscillations, appelées plasmons, peuvent être confinées dans des objets métalliques nanométriques et sont alors nommées plasmons de surface localisés [10, 11, 31, 32]. Le schéma de la figure 1.9 illustre ce phénomène.

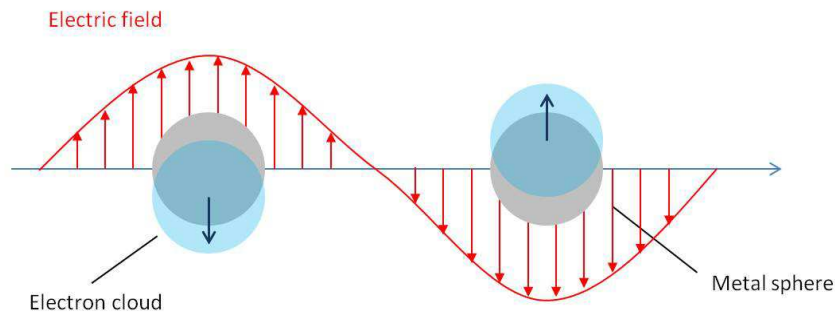


FIGURE 1.9 – Schéma du phénomène de plasmon de surface localisé pour une particule métallique sphérique.

De manière plus précise, le déplacement du nuage électronique par l'excitation électrique génère une force de rappel due à l'immobilité des charges positives. Le système peut alors être assimilé à un oscillateur mécanique dont le comportement est décrit par la masse effective des électrons, la densité de charge et la géométrie de la particule. Comme pour tout oscillateur mécanique, une condition de résonance du système peut être atteinte lorsque la fréquence d'excitation correspond à la fréquence propre du système.

Le point crucial est que les particules oscillantes sont chargées et leurs mouvements entraînent la génération d'un champ électrique supplémentaire. A la résonance plasmon, le champ électrique se trouve alors exalté à proximité de la surface de la nanostructure.

Avant d'étudier plus en détails ce phénomène d'exaltation du champ électrique, nous devons commencer par nous intéresser aux propriétés optiques des métaux dont sont composées les nanostructures plasmoniques.

2.1 Les propriétés optiques des métaux

Le modèle de Drude

Dans les métaux, les interactions lumière/matière s'établissent en premier lieu entre le champ électrique incident et les électrons libres de la bande de conduction du métal.

La constante diélectrique dans les métaux peut être calculée à partir du modèle de Drude. Ce modèle est basé sur la théorie cinétique des électrons dans un métal

qui considère que les charges positives sont immobiles et qu'il n'existe pas d'interactions entre les ions et les électrons, ni même entre les électrons eux-mêmes [33]. Ce modèle permet d'expliquer notamment les propriétés de transport des électrons de la bande de conduction liées aux transitions intrabandes. Les électrons de la bande de conduction sont considérés comme étant libres.

A partir de ces considérations, le modèle de Drude définit l'équation de mouvement d'un électron libre comme :

$$m_e \frac{\delta^2 \vec{r}}{\delta t^2} + m_e \Gamma \frac{\delta \vec{r}}{\delta t} = e \vec{E} \quad (1.30)$$

où $\frac{\delta^2 \vec{r}}{\delta t^2}$ est l'accélération, $m_e \Gamma \frac{\delta \vec{r}}{\delta t}$ la force de friction et $e \vec{E}$ la force de Coulomb avec \vec{E} le champ électrique.

Pour un champ appliqué oscillant, défini par $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, la solution de l'équation précédente est :

$$r_0 = \frac{e E_0}{m_e \omega^2 + i \Gamma m_e \omega} \quad (1.31)$$

conduisant à une polarisation volumique induite par le mouvement de l'électron, notée $P(\omega)$:

$$P(\omega) = -N e r_0 = -\frac{N e^2}{m_e \omega^2 + i \Gamma m_e \omega} E_0 \quad (1.32)$$

où N est le nombre d'électrons par unité de volume.

La constante diélectrique pour un métal peut être exprimée en fonction de la fréquence plasma, définie comme $\omega_p^2 = \frac{N e^2}{m_e \epsilon_0}$, comme :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \Gamma \omega} \quad (1.33)$$

Les parties réelle ϵ'_m et imaginaire ϵ''_m sont alors :

$$\epsilon'_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.34)$$

$$\epsilon''_m(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1.35)$$

où τ vaut $\frac{1}{\Gamma}$.

Deux paramètres importants sont ainsi introduits dans le modèle de Drude : la fréquence plasma, notée ω_p , et le temps de relaxation, noté τ . Ces deux paramètres, dépendant du milieu considéré, caractérisent le comportement du métal. Pour donner un ordre de grandeur, pour l'or, la fréquence plasma vaut 9 eV, du fait de la forte densité électronique des métaux nobles, et le temps de relaxation est de 10 fs, témoignant de la réponse ultra-rapide de ce milieu.

2. LES PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉS

En fonction de la pulsation du champ incident, notée ω , le métal peut alors adopter différents comportements :

Si $\omega_p > \omega \gg \frac{1}{\tau}$, la partie réelle de la constante diélectrique est négative. Dans ce régime, l'indice de réfraction devenant purement imaginaire, le champ incident ne pénètre que très faiblement dans le métal.

Si $\omega_p < \omega$, l'indice de réfraction devient réel engendrant la transparence du métal. Pour les métaux nobles, ce phénomène se déroule dans l'ultra-violet.

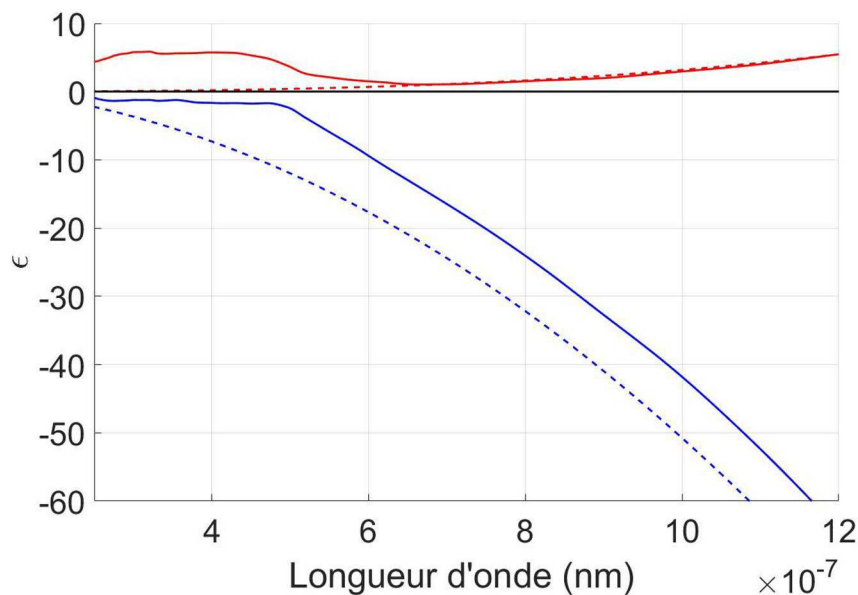


FIGURE 1.10 – Parties réelles (en bleu) et imaginaires (en rouge) de la fonction diélectrique de l'or calculées par le modèle de Drude (courbes en traits pointillés) et obtenues expérimentalement par Johnson et Cristy [34] (courbes en traits pleins).

Sur la figure 1.10 sont tracées les parties réelles (en bleu) et imaginaires (en rouge) de la fonction diélectrique de l'or. Les courbes en traits pointillés correspondent aux valeurs calculées par le modèle de Drude et les courbes en traits pleins sont des données expérimentales issues des mesures réalisées par Johnson et Christy [34]. Une nette discordance est observée entre la théorie et l'expérience pour des longueurs d'onde inférieures à 600 nm. En effet, en deçà de cette longueur d'onde critique, la valeur mesurée de la partie imaginaire de la fonction diélectrique croît bien plus fortement que la prédiction du modèle de Drude. Cette différence est expliquée par les transitions interbandes du métal, correspondant aux transitions d'électrons liés de la bande de valence vers la bande de conduction, qui ne sont pas pris en compte dans ce modèle simplifié. Bien que le modèle de Drude permette de rendre compte des propriétés optiques des métaux dans le régime infra-rouge, il est nécessaire de le compléter par la réponse des électrons liés afin de rendre compte des effets observés dans la gamme spectrale du visible.

Les transitions interbandes

De la même manière que pour les électrons libres, l'équation de mouvement pour un électron lié s'écrit :

$$m \frac{\delta^2 \vec{r}}{\delta t^2} + m\gamma \frac{\delta \vec{r}}{\delta t} + \alpha \vec{r} = e \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.36)$$

où m est la masse effective des électrons liés, γ est la constante d'amortissement et α est la constante de ressort. Ce dernier terme est introduit pour rendre compte de l'interaction de l'électron avec les noyaux qui tendent à le maintenir à une position donnée. De cette expression, il est possible de déduire la contribution des électrons liés dans la fonction diélectrique comme :

$$\epsilon_{interbande}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (1.37)$$

où $\tilde{\omega}_p$ est introduite par analogie avec le modèle de Drude et vaut $\sqrt{\frac{\tilde{N}e^2}{m\epsilon_0}}$ avec \tilde{N} la densité des électrons liés.

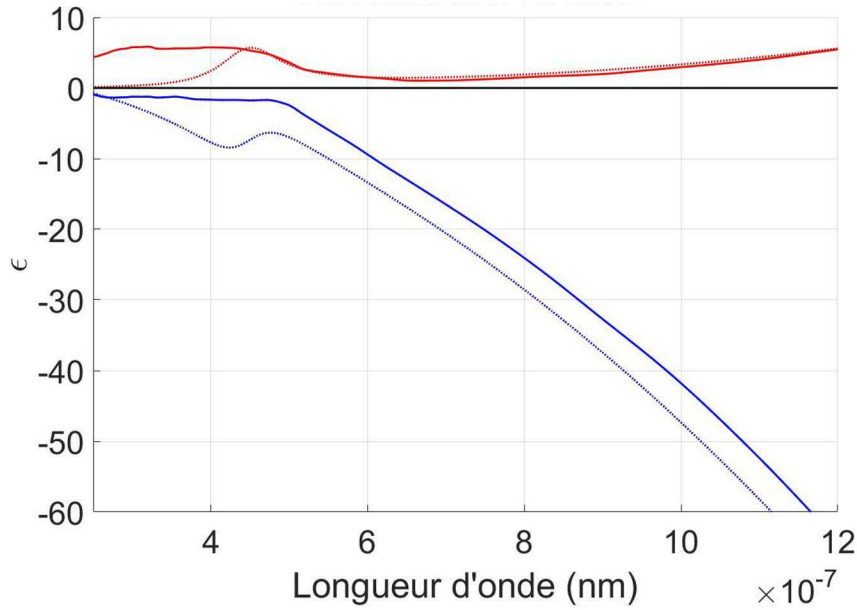


FIGURE 1.11 – Parties réelles (en bleu) et imaginaires (en rouge) de la fonction diélectrique de l'or calculées par le modèle de Drude-Lorentz (courbes en traits pointillés) et obtenues expérimentalement par Johnson et Cristy [34] (courbes en traits pleins).

Afin de séparer les parties réelle et imaginaire, l'expression (1.37) peut être réécrite comme suit :

$$\epsilon_{interbande}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\tilde{\omega}_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.38)$$

Sur la figure 1.11, les valeurs expérimentales mesurées par Johnson et Christy pour l'or sont ici comparées aux valeurs calculées à partir d'un modèle prenant en compte la contribution des électrons libres et une unique transition interbande (courbes en pointillés). Le modèle théorique pris en considération ici permet d'avoir un meilleur accord avec les valeurs expérimentales jusqu'à une longueur d'onde de 500 nm. Cependant, étant donné qu'une seule transition interbande est prise en compte, le modèle échoue toujours à reproduire les données expérimentales en dessous de 500 nm. Plusieurs transitions interbandes doivent alors être prises en considération pour rendre de compte de l'expérience.

Impact des transitions interbandes sur les résonances plasmoniques

Les transitions interbandes limitent spectralement l'étude des plasmons localisés de surface dans les métaux. En effet, l'augmentation importante de la partie imaginaire de la fonction diélectrique engendre une forte augmentation du processus d'absorption dans le milieu métallique. En deçà d'une longueur d'onde critique, l'absorption dans la particule sera largement dominée par ces transitions ne permettant plus l'observation de résonance plasmonique.

La longueur d'onde d'apparition de la première transition interbande dépend fortement de la structure de bande du métal considéré. Les valeurs expérimentales de la fonction diélectrique, pour l'or, l'aluminium, l'argent et le cuivre sont montrées en figure 1.12. Nous notons alors, à l'aide de cette figure, que les transitions interbandes interviennent dès 620 nm pour le cuivre et dès 310 nm pour l'argent. Le cas de l'aluminium est un peu différent puisque la partie réelle de la fonction diélectrique reste négative à courtes longueurs d'onde. Nous verrons par la suite que cette caractéristique permet la génération de résonances plasmoniques sur l'ensemble de spectre visible [35].

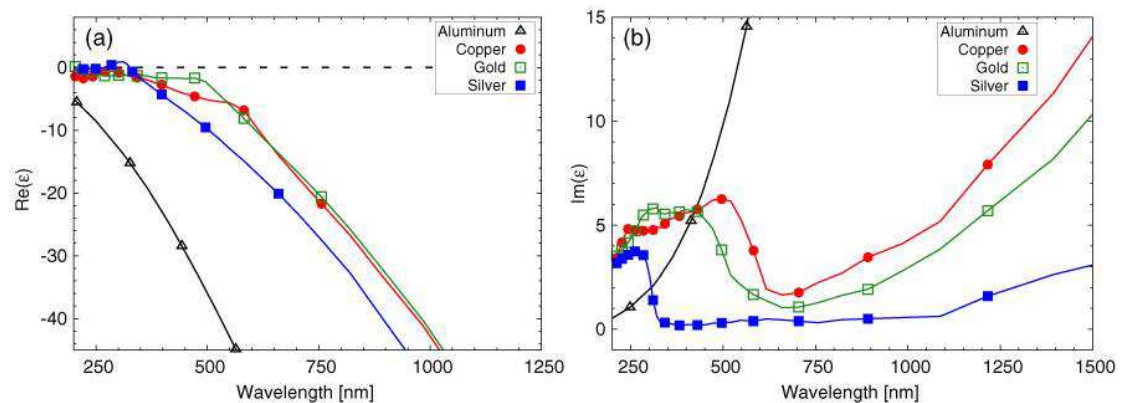


FIGURE 1.12 – Parties réelles (gauche) et imaginaires (droite) des fonctions diélectriques mesurées pour l'aluminium [36], le cuivre [37], l'or [34] et l'argent [34].

2.2 Résonance plasmonique dans les nanostructures métalliques

Condition de résonance pour une nanoparticule sphérique et exaltation du champ électrique

Afin de mieux comprendre l'interaction de l'onde électromagnétique avec la nanostructure métallique et l'exaltation du champ électrique qui en découle, nous allons tout d'abord nous intéresser au cas de la nanoparticule sphérique. Cette sphère isolée, de rayon R , plongée dans un milieu dont la constante diélectrique est nommée ϵ_d .

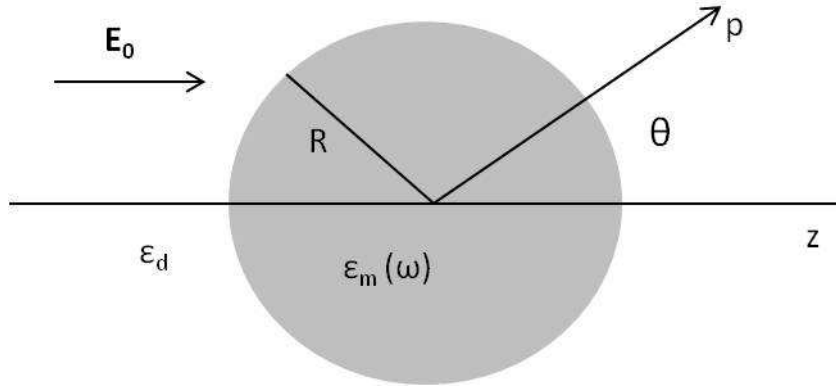


FIGURE 1.13 – Schéma de la configuration étudiée.

Si de plus, nous considérons que le diamètre de la particule sphérique est très inférieur à la longueur d'onde de l'onde plane incidente, alors, la nanoparticule n'est pas sensible aux variations spatiales de l'onde. En conséquence, le champ subi par la nanoparticule peut être considéré comme uniforme et dirigé perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. Il s'agit alors de l'approximation quasi-statique.

Dans cette approximation, l'équation de Laplace pour le potentiel scalaire ϕ

$$\Delta\phi = 0 \quad (1.39)$$

est facilement résolue en coordonnées sphériques. Le champ électrique \vec{E} étant ensuite donné par le gradient du potentiel scalaire, tel que :

$$\vec{E} = -\vec{grad}(\phi) \quad (1.40)$$

En considérant que le champ électrostatique incident est polarisé selon l'axe z et s'écrit comme $\vec{E} = E_0\vec{e}_z$, les solutions générales du problème sont de la forme [25] :

$$\phi_p = \sum_l a_l r^l P_l(\cos\theta) \quad (1.41)$$

$$\phi_s = \sum_l b_l \frac{1}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta) \quad (1.42)$$

$$\phi_i = -E_i z \quad (1.43)$$

Où ϕ_p est appelé potentiel dans la particule, ϕ_s potentiel du champ diffusé et ϕ_i potentiel du champ incident.

Dans l'approximation dipolaire, le polynôme de Legendre notés $P_l(\cos\theta)$ se réduit à $\cos(\theta)$, permettant de réécrire les expressions (1.41), (1.42) et (1.43) comme :

$$\phi_p = \arccos(\theta) \quad (1.44)$$

$$\phi_s = b \frac{1}{r^2} \cos(\theta) \quad (1.45)$$

$$\phi_i = -E_i r \cos(\theta) \quad (1.46)$$

En appliquant le gradient en coordonnées sphériques aux expressions ci-dessus, nous obtenons les champs associés suivant :

$$\vec{E}_p = a \begin{vmatrix} -\cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\vec{E}_s = b \frac{1}{r^3} \begin{vmatrix} 2\cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\vec{E}_i = E_i \begin{vmatrix} \cos(\theta) \\ -\sin(\theta) \\ 0 \end{vmatrix}$$

Afin de calculer les valeurs des champs électriques, il est nécessaire d'établir des relations indépendantes entre les coefficients a et b. Celles-ci sont données par les relations de passage imposant la continuité de la composante tangentielle du champ électrique à la surface de la sphère. De plus, l'absence de charges étrangères à la surface assure la continuité de la composante normale du vecteur déplacement $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$. Les relations de passages s'écrivent alors comme :

$$E_{p, //} = E_{i, //} + E_{s, //} \quad (1.50)$$

$$\epsilon_m E_{p, \perp} = \epsilon_d E_{i, \perp} + \epsilon_d E_{s, \perp} \quad (1.51)$$

Ces deux équations permettent d'établir les expressions des coefficients a et b, telles que :

$$a = -\left(\frac{3\epsilon_d}{2\epsilon_d + \epsilon_m}\right) E_i \quad (1.52)$$

$$b = \frac{R^3(\epsilon_m - \epsilon_d)}{2\epsilon_d + \epsilon_m} E_i \quad (1.53)$$

Le coefficient b représente l'amplitude du champ à l'extérieur de la sphère qui est induit par le champ incident. Il est alors directement lié à la polarisabilité électronique de la sphère noté α , une grandeur physique permettant de rendre compte du déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique appliqué et définie comme [38] :

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{2\epsilon_d + \epsilon_m} \quad (1.54)$$

avec V , le volume de la particule sphérique.

La résonance du système est caractérisée par une augmentation de la polarisabilité de la particule. D'après l'équation (1.54), on remarque facilement que cette condition est satisfaite lorsque le dénominateur $|2\epsilon_d + \epsilon_m|$ est minimal. Dans le cas des métaux, la partie imaginaire de la constante diélectrique est faible et varie lentement, la condition de résonance d'une particule sphérique métallique peut alors être simplifiée comme [32] :

$$Re[\epsilon_m(\omega)] = -2\epsilon_d \quad (1.55)$$

La condition de résonance pour une particule sphérique soumis à un champ électrique uniforme dépend donc essentiellement du métal utilisé via sa fonction diélectrique et du milieu diélectrique environnant. Une condition importante pour l'apparition d'une résonance est la nécessité pour le milieu composant la sphère d'avoir une partie réelle de sa fonction diélectrique qui soit négative. Nous avons vu, dans la partie précédente, que cette condition est satisfaite pour les métaux nobles ainsi que pour l'aluminium.

D'après (1.47), (1.48) et (1.49) et les expressions trouvées pour les coefficients a et b , les champs intérieur et extérieur, notés respectivement \vec{E}_p et \vec{E}_{out} , peuvent être réécrits comme :

$$\vec{E}_p = \frac{3\epsilon_d}{2\epsilon_d + \epsilon_m} E_i [\cos(\theta)\vec{e}_r - \sin(\theta)\vec{e}_\theta] \quad (1.56)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_s + \vec{E}_i = \left[1 + 2\frac{R^3}{r^3} \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{2\epsilon_d + \epsilon_m}\right] E_i \cos(\theta)\vec{e}_r + \left[\frac{R^3}{r^3} \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{2\epsilon_d + \epsilon_m} - 1\right] E_i \sin(\theta)\vec{e}_\theta \quad (1.57)$$

La résonance plasmonique implique donc à la fois l'exaltation du champ intérieur de la nanoparticule et du champ dipolaire induit.

Comme montré sur la figure 1.14, le mode dipolaire est maximal à la surface de la nanoparticule près du point où l'axe z intersecte la sphère ($\phi = 0, \theta = 0$). A ce point, l'expression du champ extérieur \vec{E}_{out} devient :

$$\vec{E}_{out} = \left[1 + \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)}{2\epsilon_d + \epsilon_m}\right] E_i \vec{e}_r \quad (1.58)$$

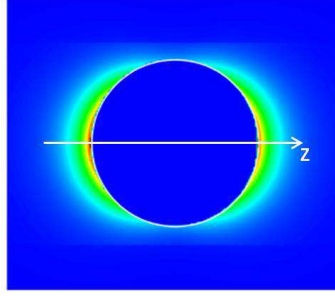


FIGURE 1.14 – Cartographie du champ proche électrique d'une nanoparticule excitée à sa résonance plasmonique.

De plus, lorsque l'on se place à la résonance de la nanoparticule ($Re[\epsilon_m] = -2\epsilon_d$), l'expression du champ \vec{E}_{out} se réduit à :

$$\vec{E}_{out} = \frac{3\epsilon_m}{Im[\epsilon_m]} E_i \vec{e}_r \quad (1.59)$$

Nous remarquons alors que le facteur d'exaltation du champ à la surface de la sphère est proportionnel à l'inverse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal. La faible valeur de cette dernière pour les métaux nobles met en évidence la capacité des nanostructures métalliques à produire des champs électriques intenses via le phénomène de résonance plasmonique.

Forme du champ électrique émis par une nanoparticule métallique

Nous allons maintenant nous intéresser au champ électrique émis par une nanoparticule sphérique excitée à la résonance plasmonique. L'excitation de la nanoparticule par une onde plane de la forme $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ induit un moment dipolaire oscillant $\vec{p}(t) = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Dans ces conditions, le champ émis par la sphère équivaut au champ émis par un dipôle ponctuel. Pour rappel, le champ électrique émis par un dipôle peut être écrit comme [25] :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ k^2 [(\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n}] + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r} - ik \right) [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \right\} e^{-i\omega t} \quad (1.60)$$

avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et \vec{n} le vecteur unitaire dans la direction du point d'intérêt P.

Si l'on se place dans le champ proche de la particule, soit $kr \ll 1$, l'expression du champ électrique émis devient :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{r^3} e^{-i\omega t} \quad (1.61)$$

La variation en $\frac{1}{r^3}$ du champ électrique est caractéristique d'une onde évanescente.

En champ lointain, $kr \gg 1$, l'expression (1.60) devient :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} [(\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n}] k^2 \frac{e^{ikr - i\omega t}}{r} \quad (1.62)$$

Cette expression correspond à une onde sphérique propagative.

Le champ induit par la radiation dipolaire d'une nanoparticule métallique se compose donc d'une partie évanescente dans le champ proche de la particule et d'une onde propagative. Du fait de la présence d'un champ évanescent, les nanoparticules plasmoniques ont la capacité de fortement localiser la lumière à des échelles inférieures à la longueur d'onde incidente, engendrant une forte exaltation électrique à proximité de la surface de la nanoparticule. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit, qu'il est possible de mettre au point des outils de microscopie en champ proche pour étudier et bénéficier de cette exaltation très locale du champ. D'autre part, la partie propagative du champ permet elle de convertir les courants induits dans la nanoparticule en onde électromagnétique détectable en champ lointain.

Absorption et diffusion des nanoparticules métalliques

Une des conséquences les plus intéressantes des résonances plasmoniques est l'exaltation des efficacités de diffusion et d'absorption de la nanoparticule. Il est possible, à partir du modèle quasi-statique développé ci-dessus, de déterminer les expressions des sections efficaces de diffusion C_{sca} et d'absorption C_{abs} de la nanoparticule [38] :

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = V \frac{24\pi^3 \epsilon_d^2}{\lambda^4} \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right|^2 \quad (1.63)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = V \frac{18\pi \epsilon^{3/2}}{\lambda} \frac{\text{Im}(\epsilon_m)}{|\epsilon_d + 2\epsilon_m|^2} \quad (1.64)$$

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir des expressions (1.63) et (1.64). Tout d'abord, la section efficace d'absorption dépend du volume de la particule tandis que celle de diffusion varie proportionnellement avec le carré du volume. Physiquement, l'absorption sera donc plus importante pour des particules de petites tailles, alors que le processus de diffusion tendra à dominer dans le cas des grandes particules. De plus, nous remarquons à l'aide de l'expression (1.64) que le processus d'absorption n'est possible que si la fonction diélectrique du milieu composant la sphère possède une partie imaginaire non nulle, ce qui est le cas pour les métaux nobles. L'expression (1.63) quant à elle indique que le processus de diffusion n'est possible qu'à condition d'avoir une discordance entre le milieu composant la sphère et le milieu environnant.

Le cas de la particule ellipsoïdale

Pour aller un peu plus loin dans la description du phénomène de résonance plasmonique, nous considérons désormais une nanoparticule de forme ellipsoïdale. Dans ce cas, l'expression de la polarisabilité de la particule diffère légèrement de l'expression (1.54) trouvée pour une particule sphérique et s'écrit comme [38] :

$$\alpha_{ellispode} = V \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{3\epsilon_d + 3L_i(\epsilon_m - \epsilon_d)} \quad (1.65)$$

où L_i est le facteur de forme de l'ellipsoïde et est égal à $1/3$ dans le cas de la sphère ($L_x + L_y + L_z = 1$).

La condition de résonance pour une particule de cette forme devient alors :

$$L_i \operatorname{Re}[\epsilon_m] + (1 - L_i)\epsilon_d = 0 \quad (1.66)$$

Une nanoparticule de forme ellipsoïdale présente ainsi deux résonances plasmoniques séparées spectralement, correspondant aux oscillations des électrons de conduction selon l'axe majeur et l'axe mineur de la nanoparticule. La figure 1.15 met en évidence ce phénomène dans un nano-bâtonnet métallique. Les cartographies du champ proche électrique calculées pour cette nanostructure, illuminée selon deux polarisations orthogonales, montrent l'apparition de deux résonances plasmoniques distinctes. La résonance plasmonique selon l'axe majeur présente un décalage spectral vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la résonance d'une particule sphérique de même volume. En modifiant le rapport d'aspect de la nanoparticule, il est alors possible de jouer sur la position des résonances plasmoniques du métal.

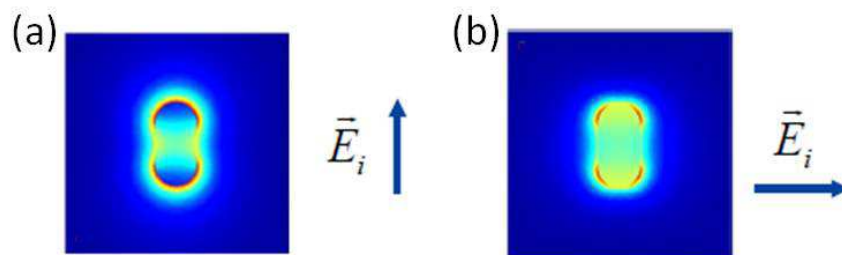


FIGURE 1.15 – Cartographies du champ proche électrique pour un nano-bâtonnet métallique illuminé par un champ électrique incident polarisé (a) verticalement et (b) horizontalement. Ces résultats numériques ont été obtenus par Guillaume Bachelier.

La géométrie des particules joue donc un rôle important dans la localisation spatiale et spectrale du champ électrique. Nous reviendrons sur cet aspect au cours du chapitre 4 de ce manuscrit.

Cas des particules de plus grandes dimensions et/ou de géométries plus complexes

L'utilisation de l'approximation quasi-statique reste limitée car elle ne permet pas de rendre compte des effets observés pour des particules de tailles plus importantes. Le cas des particules sphériques ayant des dimensions comparables ou supérieures à la longueur d'onde incidente a été traité par Gustav Mie en 1908 [39]. La théorie de Mie donne une solution particulière des équations de Maxwell pour ce type de particule. Elle permet alors de rendre compte de la diffusion et de l'absorption optique liées au mouvement des charges dans la nanostructure, en calculant les sections efficaces associées.

Pour la plupart des formes de nanoparticules, comme celles étudiées dans la suite du manuscrit, il n'existe pas de solution analytique pour traiter leur interaction avec la lumière. Cependant, les résultats obtenus par la théorie de Mie et l'approximation quasi-statique, tels que la forte dépendance du milieu environnant, le décalage de la résonance plasmon vers de plus grandes longueurs d'onde lorsque le volume de la particule croît, la prépondérance du processus d'absorption pour les particules de petites tailles et de diffusion pour les plus grandes,... sont autant de points observés pour d'autres géométries.

Pour calculer les propriétés du champ proche et lointain des particules plasmoniques de géométries complexes, il est nécessaire d'avoir recours à une méthode de calcul numérique pour résoudre les équations de Maxwell. Dans ce manuscrit, la méthode des éléments finis a été utilisée (nous reviendrons sur cette méthode de simulation numérique au cours du chapitre 2), mais il en existe d'autres telles que la méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD).

2.3 Bilan

Les nanoparticules métalliques ont la capacité de supporter des résonances de plasmons de surface localisés. Ce phénomène émanant de l'oscillation collective des électrons libres du métal engendre l'exaltation et la localisation à des échelles sub-longueur d'onde du champ électrique incident.

L'approximation quasi-statique nous a permis d'établir la condition de résonance d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ incident uniforme. Nous avons tout d'abord montré que cette condition dépend fortement du milieu composant la nanoparticule, puisque seuls les milieux possédant une partie réelle négative de leur fonction diélectrique peuvent présenter une résonance plasmonique. De plus, en définissant le facteur d'exaltation, nous avons également mis en valeur la nécessité d'avoir une partie imaginaire de cette fonction diélectrique petite afin de générer un champ électrique important. L'aluminium et les métaux nobles tels l'or et l'argent répondent à ces conditions.

Le milieu environnant les nanoparticules entre également en jeu dans la condition de résonance. En effet, modifier l'environnement de la particule agit de manière importante sur la position spectrale des résonances plasmoniques. Les nanoparticules métalliques sont alors d'excellents détecteurs et sont fréquemment utilisées pour la détection, la caractérisation et la quantification de molécules chimiques [12, 13, 40, 41].

En s'intéressant à la forme du champ électrique émis par la nanoparticule sphérique, nous avons montré que deux composantes entrent en jeu. La première, à proximité immédiate de la surface de la nanoparticule, est une onde évanescente qui permet la localisation du champ électrique à des échelles sub-longueur d'onde. Cette onde a une contribution négligeable en champ lointain mais peut être étudiée en sondant la surface via des techniques de microscopie en champ proche, ou exploitée en couplant la nanoparticule avec d'autres nano-objets en champ proche.

La deuxième contribution est une onde propagative qui permet de convertir les courants induits par la nanoparticule en signaux détectables en champ lointain.

En jouant sur les dimensions de la nanoparticule, nous avons pu montrer qu'il est également possible de favoriser le processus d'absorption ou le processus de diffusion, l'un dominant pour les nanoparticules de petites tailles et l'autre pour celles de plus grandes dimensions. Pour finir, en jouant sur la forme de la particule nous avons vu qu'il est possible d'adapter spatialement et spectralement la réponse de la nanoparticule.

Bien que l'approximation quasi-statique ne nous permette pas d'étudier des formes de nanostructures plus complexes, les résultats présentés ici restent valables pour ces systèmes.

3 La plasmonique non-linéaire

La plasmonique non-linéaire est un domaine d'étude conjuguant les effets observés en optique non-linéaire et le phénomène de résonance des plasmons de surface localisés.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, le processus de génération de second harmonique à l'échelle nanométrique est de faible efficacité. Ce processus étant directement lié au champ électrique incident, le premier objectif de la plasmonique non-linéaire est de bénéficier de l'exaltation du champ électrique fondamental dans les particules métalliques pour exalter le processus de conversion de fréquence. A partir de ce principe, deux options peuvent être envisagées : exalter la non-linéarité intrinsèque (faible mais non nulle) des métaux ou bien coupler les nanostructures métalliques à des milieux possédant une forte non-linéarité en élaborant des structures hybrides métal/diélectrique.

Dans cette partie, nous allons aborder ces deux aspects de la plasmonique non-linéaire afin de mieux comprendre leur fonctionnement, leurs enjeux et de mieux appréhender le contexte dans lequel cette thèse s'est inscrite.

3.1 Exaltation des effets non-linéaires des métaux

La non-linéarité des métaux est extrêmement faible en raison de l'arrangement cristallographique de ces milieux. En effet, les métaux ne respectent pas la règle de non-centrosymétrie nécessaire à une génération efficace du processus de SHG. Dans ces milieux, et comme nous le verrons plus largement au cours du chapitre 3, la non-linéarité provient de deux contributions distinctes : une première locale due à la surface et une seconde non-locale engendrée par les gradients de champ présents dans le volume de la nanostructure. Les efficacités de conversion de ces sources sont faibles d'où l'utilisation des résonances plasmoniques afin d'exalter les intensités non-linéaires générées.

Mise en évidence du signal de SHG dans les métaux

Historiquement, Simon *et al.* [42] furent les premiers, en 1974, à utiliser les plasmons de surface pour mettre en évidence le processus de SHG dans un film d'argent. Au cours de cette expérience, la surface métallique a été excitée à l'aide de la méthode développée par Otto [43] en 1968 et consistant à utiliser un prisme pour atteindre un vecteur d'onde suffisamment grand pour pouvoir exciter les modes plasmons du milieu métallique. La propagation des plasmons à l'interface métal/diélectrique engendra alors l'observation du processus de SHG. En 1981, la première observation de ce processus non-linéaire dans des nanostructures métalliques en argent et en or a été reportée dans un article publié par Wokaun *et al.* [44]. Mais ce n'est qu'au début du 21ème siècle que la volonté de réduire à l'échelle nanométrique la taille des dispositifs d'optique non-linéaire a donné de l'ampleur à l'intérêt porté au processus de SHG généré par les nanostructures métalliques. Dès lors, la recherche de la nanostructure "idéale" à la fois compacte et permettant la génération d'intensité SHG importante à puissance d'excitation modérée a engendré la publication d'une multitude d'articles. En particulier, le développement des méthodes de fabrication, par lithographie électronique ou encore par synthèse chimique, a permis l'étude du processus de SHG dans diverses géométries de nanostructures métalliques telles que les nanoantennes (figure 1.16 (a)) [45, 46, 47], les nano-ouvertures dans un film métallique (b) [48, 49, 50, 51, 52], les nanoprismes (c) [53, 54], les bowties ou "noeud papillon" (d) [55],... mais aussi dans des nanostructures en trois dimensions telles que les nanocones (e) [56, 57] ou les nanocoupes (f) [58]. Ces nanostructures sont généralement étudiées de manière isolée [59, 60] ou utilisées pour former des surfaces nanostructurées appelées métasurfaces [61, 62, 63, 64, 65, 66].

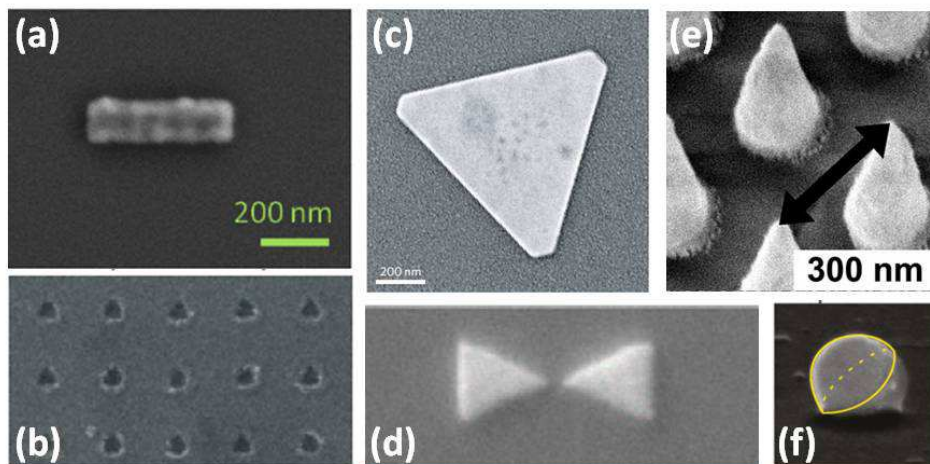


FIGURE 1.16 – Images SEM de diverses nanostructures métalliques : (a) nanoantenne en aluminium (issue de [45]), (b) nano-ouvertures dans un film d'or (issue de [48]), (c) nanoprisme en or (issue de [67]), nanoantenne de type noeud-papillon ou *bowtie* en or (issue de [68]), (e) nanocones en or (issue de [56]) et (f) nanocoupes en or (issue de [58]).

Ces études ont mis en lumière les différents paramètres influant sur la réponse SHG des nanostructures plasmoniques, comme la géométrie [69, 70, 71] des structures, les effets de couplage [72, 73, 74] ou encore l'importance de la symétrie des modes excités [45, 75]. C'est en exploitant ces différents mécanismes que deux grandes stratégies ont finalement été mises au point pour élaborer une structure métallique efficace pour le processus de SHG.

Exalter le champ incident en couplant des nanostructures métalliques

La première approche consiste à réaliser un couplage entre deux nanostructures métalliques afin de générer des zones de fortes exaltation électrique et ainsi amplifier localement les courants non-linéaires des métaux. La structure la plus simple et la plus répandue en plasmonique est la structure dimère composée de deux nanostructures métalliques séparées par un intervalle de quelques nanomètres, appelé gap. Dans ce type de structure, le couplage des modes plasmoniques supportés par chacune des nanostructures engendre la génération d'un mode hybridé générant une très forte exaltation du champ électrique fondamental dans le gap [12, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82]. L'image présentée en figure 1.17 est un exemple de cartographie du champ électrique calculée numériquement pour une structure bowtie en or [77] et permet d'illustrer ce phénomène. La capacité des structures dimères à exalter les processus non-linéaires a été montrée pour les processus de génération de troisième harmonique (abrégié THG pour *Third Harmonic Generation*) [83] et de photoluminescence à deux photons [84] (abrégié TPL pour *Two Photon photoLuminescence*, voir chapitre 3).

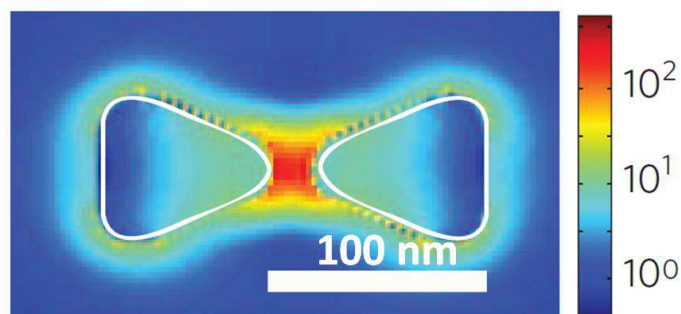


FIGURE 1.17 – Calcul numérique du champ électrique dans un dimère en or de géométrie bowtie, illustration adaptée de [77].

Cependant pour le processus de SHG, générer une zone de forte exaltation n'est pas suffisant en vue de créer une structure plasmonique efficace. En effet, le caractère cohérent de ce processus implique que les courants non-linéaires générés par les structures métalliques peuvent s'annuler si certains critères de symétrie ne sont pas respectés. Berthelot *et al.* [85] ont par exemple montré qu'une structure dimère formée de deux *nanorods* en or engendrait une annulation du signal SHG dans le gap en dépit de l'existence d'une amplification locale du champ électrique. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de s'intéresser à l'orientation des

courants dans le gap du dimère en fonction de l'ordre du processus considéré. En effet, comme montré dans la première partie de ce chapitre, le vecteur polarisation d'un processus optique d'ordre n est proportionnel au champ électrique fondamental à la puissance n . De ce fait, comme montré sur la figure 1.18, dans le gap d'un dimère métallique, les courants générés par les processus d'ordre impair (linéaire, THG,..) sont orientés parallèlement au champ électrique incident, contrairement aux processus d'ordre pair. Ainsi, pour la SHG, bien que les courants soient exaltés en champ proche par le couplage des deux structures, leurs contributions s'annulent en champ lointain, si leur distance est inférieure à la longueur d'onde.

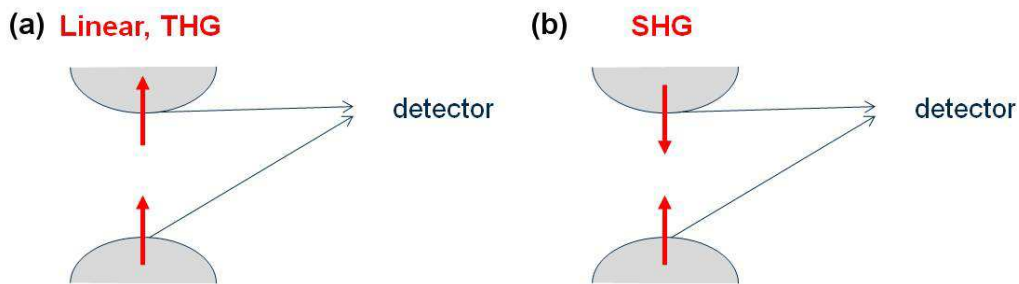


FIGURE 1.18 – Schéma représentant les courants non-linéaires dans le gap d'un dimère plasmonique pour (a) les processus linéaires ou non-linéaires d'ordre impair et (b) les processus non-linéaires d'ordre pair.

Ce problème peut cependant être résolu en créant une asymétrie dans la distribution du champ fondamental. C'est ce que proposent Kauranen *et al.* en élaborant des structures dimères en forme de T [86].

La figure 1.19, issue de leur publication, montre la distribution du champ électrique dans leur structure en fonction de la polarisation incidente : selon l'axe x pour la figure (a) et selon l'axe y pour (b). Pour une polarisation de détection alignée selon l'axe y , le phénomène d'annulation des courants non-linéaires dans le gap apparaît, engendrant la détection d'un très faible signal de SHG dans cette zone (courbe composée de triangles de la figure 1.19 (c)) quelque soit la taille du gap. Cependant, l'asymétrie du champ fondamental, engendrée par une polarisation incidente selon l'axe x , permet de prévenir ce phénomène d'annulation. Le signal SHG généré dans cette configuration (courbe composée de cercles de la figure 1.19 (c)) est alors exalté d'un facteur 6 à condition de considérer une taille de gap inférieure à 10 nm.

Ainsi, les auteurs ont montré qu'il est possible de bénéficier de la forte exaltation du champ électrique générée dans le gap des dimères pour le processus de SHG, mais qu'il est nécessaire de coupler ce mécanisme à une redistribution locale du champ électrique pour parer aux annulations de signal en champ lointain.

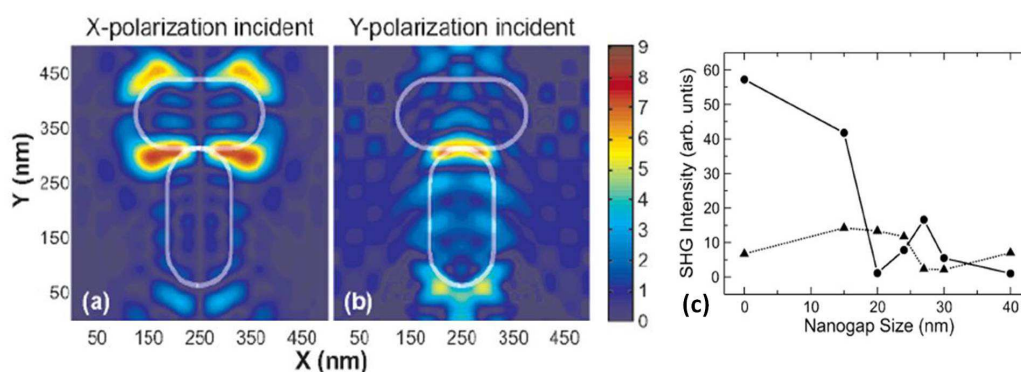


FIGURE 1.19 – Distribution du champ électrique dans une structure en T pour une polarisation incidente selon (a) l'axe x et (b) l'axe y. (c) Réponse SHG en fonction de la taille du gap et pour une polarisation incidente selon x (cercles) et selon y (triangles), figure adaptée de [86].

Réaliser un accord de mode dans des structures doublement résonantes

Une autre stratégie pour élaborer une structure plasmonique efficace pour le processus de SHG consiste à réaliser des nanostructures métalliques résonantes à la fois à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique [45, 75, 87, 88, 89, 90, 91, 92]. Ainsi, en exaltant à la fois l'excitation et l'émission des signaux SHG, un important facteur d'exaltation de la réponse harmonique de la structure est attendu.

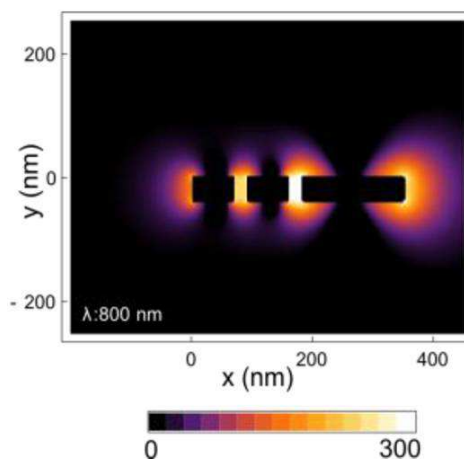


FIGURE 1.20 – Cartographie numérique du champ électrique fondamental dans une structure doublement résonante, figure adaptée de [93].

En 2015, Thyagarajan *et al.* [93] ont pour la première fois proposé une structure doublement résonante (présentée en figure 1.20), composée d'une antenne rectangulaire résonante à la fréquence incidente couplée à deux autres antennes de longueurs inférieures et résonantes avec le champ harmonique. Numériquement, leur structure a permis de mettre en évidence une exaltation du signal SHG.

Pour aller plus loin et optimiser davantage l'émission des signaux non-linéaires, le phénomène de double résonance doit être accompagné par un accord des modes excités à la longueur d'onde fondamentale et harmonique. En effet, en fonction du mode plasmonique considéré la distribution spatiale des charges varie dans la nanostructure. Il est alors essentiel de faire concorder la symétrie du mode fondamentale générant les courants non-linéaires avec celle du mode harmonique intervenant dans l'émission du signal SHG.

L'importance de satisfaire la condition d'accord des modes a été montrée par Celebrano *et al.* [75]. Dans leur article, les auteurs ont élaboré une structure en or, présentée en figure 1.21, composée d'une structure en V, résonante à la fréquence fondamentale, et d'un nano-batônnnet, dont le couplage permet l'apparition d'une résonance à la fréquence harmonique (figure 1.21 (a)).

En plus d'être doublement résonante, cette structure répond à la condition d'accord des modes. En effet, le mode fondamental excité à une longueur d'onde de 1560 nm (figure 1.21 (b)) fait apparaître aux deux extrémités de la structure en V des champs électriques dont les charges surfaciques sont de signes opposés. Les courants non-linéaires étant proportionnels au carré du champ incident, leur distribution spatiale génère deux spots de même amplitude et phase aux deux extrémités de la structure. La condition d'accord de modes est alors satisfaite si le mode plasmonique excité à la fréquence harmonique, soit 780 nm ici, est de la même symétrie. La figure 1.21 (c) montre que cette condition est bien satisfaite dans ce cas, permettant une émission efficace du signal harmonique.

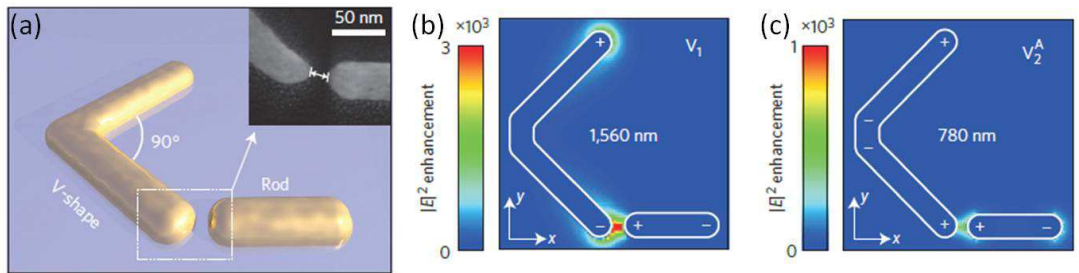


FIGURE 1.21 – (a) Schéma d'une structure en or doublement résonante (en insert : image SEM du gap de la structure). Champ électrique local et distribution des charges pour (b) la résonance à la fréquence fondamentale et (c) la résonance à la fréquence harmonique, figure adaptée de [75].

Le principal inconvénient de cette structure est l'or utilisé pour son élaboration qui ne permet pas son utilisation à plus courtes longueurs d'onde. En effet, la principale contrainte pour créer des structures multirésonantes dans le spectre visible est l'apparition des transitions interbandes en deçà de 500 nm. Pour pallier à ce problème, nous avons proposé, au cours de cette thèse, d'utiliser l'aluminium. Les résultats expérimentaux et numériques seront présentés en détails au cours du chapitre 4.

Malgré les différentes stratégies déployées pour améliorer l'efficacité non-linéaire des nanostructures métalliques, les intensités générées restent limitées. C'est pourquoi, ces dernières années, une nouvelle approche, consistant à coupler une nanostructure métallique et un milieu non-linéaire, s'est développée.

3.2 Élaboration de structures hybrides

L'idée est ici de bénéficier du champ électrique des nanostructures métalliques pour exalter la conversion de fréquence dans un milieu diélectrique non-centrosymétrique possédant une grande non-linéarité intrinsèque. Ces nanostructures sont dites "hybrides".

Dans la littérature, plusieurs pistes sont explorées afin d'élaborer une structure hybride efficace, compacte et facilement intégrable dans un dispositif optique plus complexe. Trois grands types de structures peuvent ainsi être mis en évidence.

Les structures "coeur-coquille"

La première technique consiste à réaliser des structures dites en "coeur-coquille" composées d'un milieu non-linéaire recouvert d'une couche métallique [91, 94, 95, 96, 97, 98].

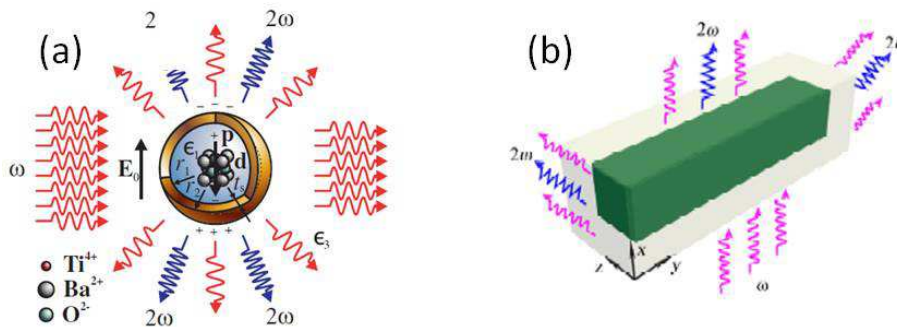


FIGURE 1.22 – Exemple de deux structures en coeur-coquille utilisées pour le processus de SHG : (a) coeur de $BaTiO_3$ entouré d'une coquille de 6 nm d'or (figure issue de [97]) et (b) barre de $LiNbO_3$ recouverte d'une fine couche d'argent (issue de [91]).

En 2010, Pu *et al.* [97] se sont intéressés à ce type de structure pour la génération de second harmonique et ont montré pour la première fois leur capacité à exalter ce processus non-linéaire. Leur structure hybride, présentée en figure 1.22 (a) est composée d'un coeur sphérique cristallin non-centrosymétrique de titanate de baryum ($BaTiO_3$) et d'une coquille en or de 6 nm d'épaisseur. A la résonance plasmonique, l'exaltation du champ électrique créée par la nanocavité métallique dans le coeur bénéficie au milieu non-linéaire, engendrant l'exaltation de la réponse SHG de la structure d'un facteur 500. Par la suite, en optimisant les matériaux utilisés, la géométrie du coeur ou encore l'épaisseur de la couche métallique, d'autres études ont montré que l'efficacité de ce type de structure hybride peut être améliorée. A titre d'exemple, le facteur d'exaltation calculé pour la

structure présentée en figure 1.22 (b), composée d'une barre de niobate de lithium ($LiNbO_3$) recouvert d'argent, atteint 3.10^5 [91], même s'il est important de noter qu'aucune confirmation expérimentale n'a pour l'instant été apportée.

Outre les importants facteurs d'exaltation obtenus sur le signal de SHG, ces nanostructures hybrides en coeur-coquille ont l'avantage d'être très compactes (une centaine de nanomètre de diamètre pour les nanoparticules sphériques). De plus, en ajustant les dimensions du coeur et/ou de la coquille, les résonances plasmoniques sont facilement accordables à la longueur d'onde souhaitée. Cependant, leur méthode de fabrication, synthèse chimique en solution, ne permet de contrôler ni la position ni l'orientation des nanoparticules une fois déposées sur un substrat, limitant ainsi leur utilisation.

Structure métallique sur substrat non-linéaire

Afin de résoudre ce problème, la seconde technique consiste à fabriquer les nanostructures métalliques, en utilisant par exemple la technique de lithographie électronique (voir chapitre 2), sur un substrat possédant une forte non-linéarité afin d'en exalter la réponse harmonique [61, 92, 99, 100].

Deux exemples de ce type de structures hybrides sont montrés dans la figure 1.23. La première étude, datant de 2007 et réalisée par Chen *et al.* [100], a montré qu'en fabriquant des nanodisques en or sur un substrat non-linéaire multi-couches, figure 1.23 (a), le signal de SHG est exalté d'un facteur 1600. D'autres études ont par la suite corroboré ce résultat comme celle présentée en figure 1.23 (b) dans laquelle des nanoantennes en or asymétriques ont été lithographiées sur un substrat d'oxyde de zinc non-linéaire [92].

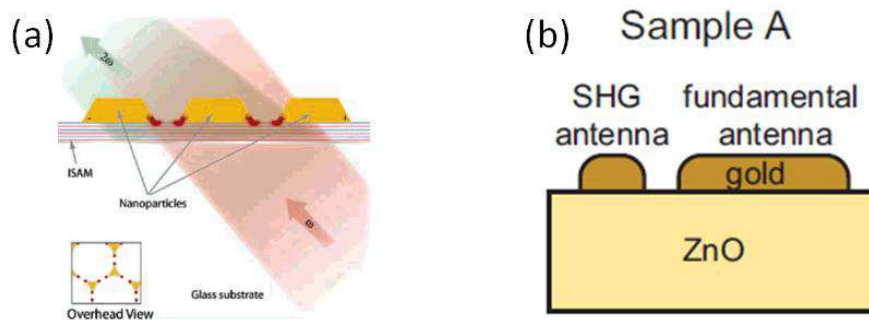


FIGURE 1.23 – Exemples de structures hybrides composées d'une nanostructure métallique sur un substrat non-linéaire : (a) nanodisques en or sur un substrat multi-couches (issue de [100]) et (b) nanoantenne asymétrique en or sur un substrat d'oxyde de zinc (issue de [92]).

L'avantage de ces structures hybrides est de former une métasurface efficace pour la génération de second harmonique. Néanmoins, à l'échelle d'une nanostructure, le couplage entre le métal et le milieu non-linéaire n'est pas optimal, compromettant leur utilisation à l'échelle individuelle.

Couplage d'une structure métallique et d'un milieu non-linéaire nano-métrique

Afin de pouvoir conserver à la fois le caractère nanométrique des structures en coeur-coquille et la maîtrise de l'orientation et de la position des structures sur substrat qu'offre la deuxième technique, un troisième type de structure hybride est actuellement étudié. L'idée est ici de coupler une nanostructure métallique (de type nanoantenne, "noeud-papillon", nanosphère...) avec une nanoparticule non-linéaire en la positionnant dans une région de forte exaltation électrique, comme le gap.

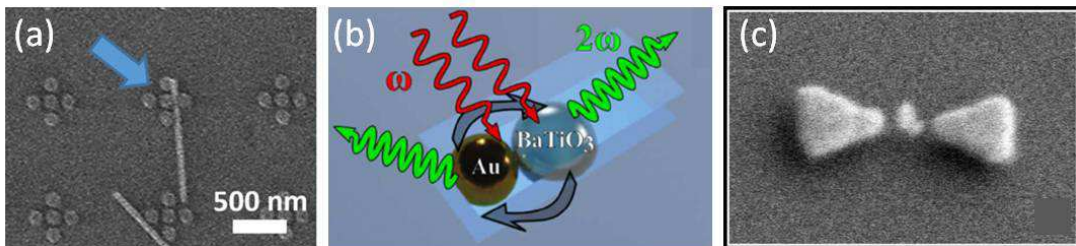


FIGURE 1.24 – Exemples de structures hybrides issues du couplage d'une nanostructure métallique et d'un milieu non-linéaire de dimensions nanométriques : (a) oligomère en or couplé à un nano-fil de ZnO (issue de [101]), (b) nanoparticule sphérique en or couplée à un nanocristal de $BaTiO_3$ (issue de [102]) et (c) nanocristal de $LiNbO_3$ positionné dans le gap d'une structure bowtie en or (issue de [103]).

Expérimentalement, deux articles ont montré la capacité de ce type de structure hybride à générer efficacement un signal de SHG. La première étude, menée en 2014 par Grinbalt *et al.* [101], s'est intéressée à des structures hybrides composées de nanofils non-linéaires de ZnO couplés à des nano-oligomères en or, figure 1.24 (a). Un facteur d'exaltation de 1700 sur le signal SHG est mesuré lorsque le nanofil se trouve dans un point chaud de la structure métallique. Cependant, la méthode de fabrication, consistant à disperser aléatoirement les nanofils sur un substrat nanostructuré, ne permet pas d'assurer la reproductibilité des résultats et provoque un faible taux de réussite dans l'élaboration des structures hybrides.

En 2017, une seconde étude, menée par Timpu *et al.* [102], a montré que le couplage d'une nanoparticule de $BaTiO_3$ et d'une nanoparticule en or permet d'obtenir un signal SHG quinze fois plus important que dans le cas d'une nanoparticule non-linéaire isolée, figure 1.24 (b).

Afin d'obtenir un facteur d'exaltation plus important, une autre approche consiste à profiter de l'intense champ électrique présent dans le gap d'un dimère métallique en y positionnant un nanocristal non-linéaire. Dans la littérature, deux études expérimentales ont tenté de mettre en évidence l'exaltation du signal SHG dans ce type de structure hybride [90, 103]. L'image SEM présentée dans la figure 1.24 (c) et montrant une structure hybride composée d'un *bowtie* en or et

d'un nanocristal non-linéaire de LiNbO_3 , est issue de l'une d'entre elles [103]. Cependant, aucune de ces études n'a permis pour le moment de démontrer clairement l'efficacité de ces structures hybrides.

La difficulté expérimentale à obtenir une structure hybride efficace est expliquée à la fois par l'orientation du nanocristal par rapport à l'antenne et par la distance entre les deux milieux. Ces deux paramètres, difficiles à contrôler lors de la fabrication, sont des facteurs déterminants pour générer efficacement des photons harmoniques, comme nous le verrons au cours du chapitre 4.

Dans notre équipe, nous avons exploré deux techniques de fabrication pour élaborer des structures hybrides tout en contrôlant au mieux ces deux paramètres déterminants. La première, développée par Nicolas Chauvet, consiste à caractériser les nanocristaux non-linéaires dispersés sur un substrat avant de lithographier des nanoantennes métalliques dont l'orientation a été optimisée pour un nanocristal donné. La seconde a été explorée dans le cadre de cette thèse. Le but est de développer sur le montage expérimental un outil de manipulation de nano-objets en champ proche afin de déplacer de manière contrôlée les nanocristaux non-linéaires et de les coupler à des nanoantennes préalablement lithographiées sur le substrat. Cette technique de fabrication sera plus largement décrite au cours du chapitre 4 de ce manuscrit.

4 Conclusion

Comme évoqué dans ce chapitre, les stratégies pour exalter le processus de SHG à l'aide des résonances plasmoniques sont multiples. Les facteurs d'exaltation calculés ou mesurés pour les différentes structures présentées ici témoignent de l'aptitude de ces structures métalliques à générer des signaux non-linéaires notables.

D'un point de vue technique, l'étude des signaux non-linéaires de ces nanostructures nécessite une exigence particulière sur la mise en place du dispositif expérimental afin d'être capable de sonder les signaux non-linéaires à l'échelle nanométrique avec la plus grande stabilité et précision. De plus, la morphologie et l'environnement des nanostructures métalliques jouent un rôle considérable sur leurs propriétés optiques, c'est pourquoi, une attention particulière doit être portée sur la méthode de fabrication des échantillons.

Au cours du chapitre suivant, nous allons évoquer plus en détails ces différents aspects afin de présenter les outils que nous avons mis en place pour réaliser nos études de plasmonique non-linéaire.

4. CONCLUSION

Chapitre 2

Développement d'un dispositif expérimental et numérique pour l'étude de la SHG sur nanostructure unique

Sommaire

1	Fabrication des nanostructures plasmoniques	44
1.1	Synthèse par voie chimique	45
1.2	Lithographie électronique	47
2	Mise en place du dispositif expérimental	50
2.1	Le montage optique pour la SHG	50
2.2	Intégration du montage optique dans un dispositif expérimental complet	54
2.3	Mesure de la réponse SHG de nanoantennes en aluminium	56
3	Outil de calculs numériques	58
3.1	Présentation de la méthode de calcul numérique	58
3.2	Estimation de la réponse SHG pour la nanoantenne en aluminium	61
4	Conclusion	62

Au cours de cette thèse, nous avons souhaité mesurer le signal de génération de second harmonique généré par des nanostructures plasmoniques.

Communément, deux grandes techniques expérimentales pour effectuer ces mesures existent. La première consiste à illuminer un ensemble de nanostructures métalliques afin d'estimer une intensité non-linéaire moyenne. Cette technique a l'avantage d'être plus simple à mettre en place et permet de s'affranchir des imperfections morphologiques pouvant intervenir à l'échelle d'une nanostructure.

Cependant lorsque l'on souhaite étudier les mécanismes physiques à l'origine du processus non-linéaire [45] ou bien l'influence de la morphologie de la nanostructure sur le signal de SHG [69], ce type de mesures n'est pas suffisant et il est alors

nécessaire de mettre en place un dispositif expérimental permettant l'étude du processus de SHG sur particule unique. Ainsi, en excitant localement l'échantillon et en collectant le signal non-linéaire émis par une unique nanostructure, des informations essentielles telles que la répartition du signal SHG ou bien l'intensité harmonique générée sont accessibles et peuvent être quantitativement comparées aux résultats de calculs numériques.

D'un point de vue technique, la mise en place d'un dispositif expérimental capable de sonder la réponse non-linéaire à l'échelle nanométrique n'a vu le jour qu'à partir de 2005 [59, 60, 70, 73, 104, 105, 106, 107]. Une des premières mesures de SHG fut réalisée sur des nanoparticules sphérique en or de 150 nm de diamètre figées dans une matrice de gélatine [59]. Par la suite, d'autres études ont montré la possibilité de réaliser ces mesures non-linéaires sur substrat [108, 109, 110].

Pour mener à bien l'étude du processus de SHG sur nanostructures individuelles, trois aspects essentiels doivent être mis en place :

- 1) Une méthode de fabrication des échantillons,
- 2) Un dispositif de microscopie capable de mesurer la réponse harmonique d'une nanostructure,
- 3) Un outil de simulation numérique pour interpréter les résultats expérimentaux.

Au cours de ce chapitre, ces trois aspects vont être successivement évoqués.

1 Fabrication des nanostructures plasmoniques

Ces dernières années, différentes méthodes de fabrication ont été développées [111] afin de fabriquer de manière contrôlée, que ce soit en terme de dimensions ou de géométries, des nanostructures plasmoniques.

Au cours de cette thèse, les deux techniques de fabrication les plus fréquemment utilisées, la synthèse par voie chimique et la lithographie électronique, ont été utilisées.

La synthèse par voie chimique permet d'obtenir des nanoparticules métalliques en solution colloïdale à partir de la réduction de sels métalliques dans un solvant. Les nanoparticules obtenues ainsi peuvent être considérées comme "modèles" dans le sens où elles sont monocristallines et possèdent en théorie une symétrie et une planéité parfaite. Cependant, comme nous allons le voir, leur dispersion sur substrat ne permet d'anticiper ni la position ni l'orientation des nanostructures plasmoniques.

La lithographie électronique consiste quant à elle à scanner un faisceau d'électrons focalisé sur une surface recouverte de résine électrosensible afin de dessiner un motif choisi. Cette technique de fabrication a l'avantage de résoudre les problèmes posés par la synthèse chimique mais en contrepartie les nanostructures métalliques sont polycristallines et présentent davantage de rugosité de surface.

1.1 Synthèse par voie chimique

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse par voie chimique a été utilisée pour la fabrication de nanoprismes en or. Les échantillons réalisés avec cette technique de fabrication ont été élaborés par Jadab Sharma et Erik Dujardin du laboratoire CEMES de Toulouse dans le cadre d'une collaboration. Dans ce laboratoire, un protocole expérimental [112] a été mis au point afin d'obtenir en une seule étape des nanostructures triangulaires en or d'épaisseur 20 nm et dont les dimensions latérales sont comprises entre 300 et 800 nm.

Protocole expérimental

Brièvement, la méthode expérimentale consiste en une réduction d'un sel d'or en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) et d'iodure de potassium (KI) à température ambiante. Lors du processus, le pH de la solution doit être soigneusement contrôlé, ce facteur déterminant la forme des nanostructures obtenues. Les dimensions latérales des prismes sont quant à elles contrôlées par le temps de repos de la solution (18 heures pour des nanoprismes de quelques centaines de nanomètres de côté). Après ce repos, les nanoprismes, déposés au fond du récipient, sont collectés puis dispersés sur un substrat de verre adapté à notre montage optique.

Le principal avantage de la synthèse chimique est de former des nanoparticules monocristallines et de très haute symétrie en raison de la structure cristalline cubique face centrée (cfc) possédée par les métaux comme l'or. En effet, lors de la réduction d'un sel d'or, la structure cfc du métal engendre spontanément la formation de particules décaédriques [113]. Cependant, en introduisant une brisure de symétrie lors de la synthèse, pouvant se caractériser par une augmentation de la température ou par une modification des ligands ou du solvant utilisés, une grande diversité de géométries peut être produite. Ici, le PVP joue le rôle d'inhibiteur de la croissance des faces (111) de la symétrie cubique engendrant la formation de particules triangulaires [112].

La figure 2.1 présente des images SEM d'un échantillon composé de marquage en or (pour le repérage optique) sur lequel la solution de nanoprismes en or a été dispersée.

En terme de géométrie, les nanostructures obtenues sont, en grande majorité, de formes triangulaires mais d'autres géométries telles que des triangles tronqués, des disques ou des hexagones ont été observées, comme le montre l'image SEM de la figure 2.1(b).

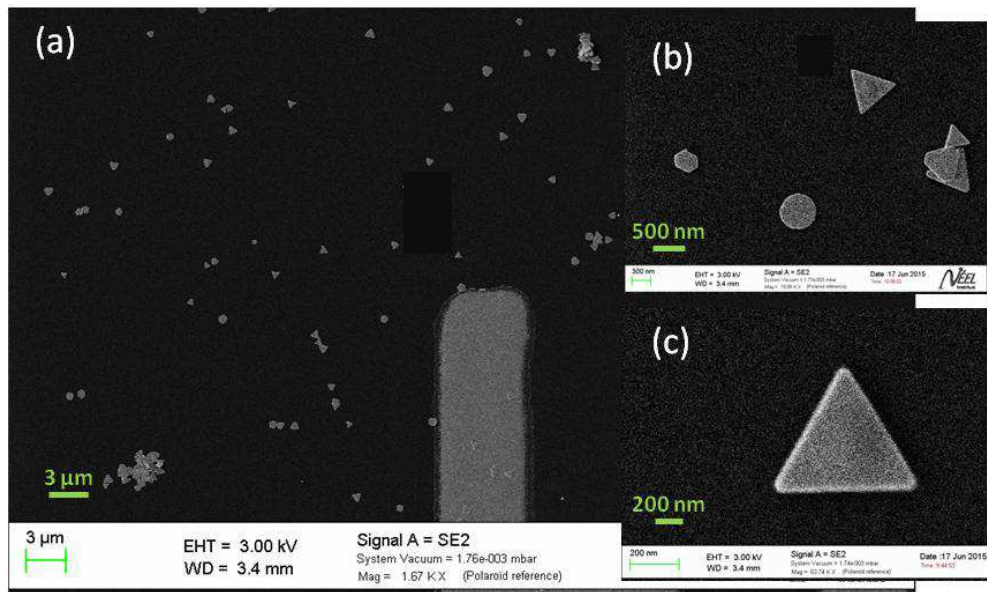


FIGURE 2.1 – Images SEM de nanoprismes en or synthétisés chimiquement puis déposés sur un substrat de verre.

Caractérisation des nanoprismes

Afin de contrôler la planéité et la rugosité des nanoprismes, j'ai réalisé une caractérisation au microscope à force atomique (abrégé AFM pour *Atomic Force Microscope*) sur quelques nanoprismes sélectionnés. Les mesures présentées en figures 2.2 ont été réalisées sur une nanostructure de 780 nm de côté et de 17 nm d'épaisseur. Le profil mesuré selon le trait en pointillés verts de la figure 2.2(a), montre que la nanostructure présente en effet très peu de rugosité de surface. Cette observation a été faite sur la totalité des nanoprismes caractérisés.

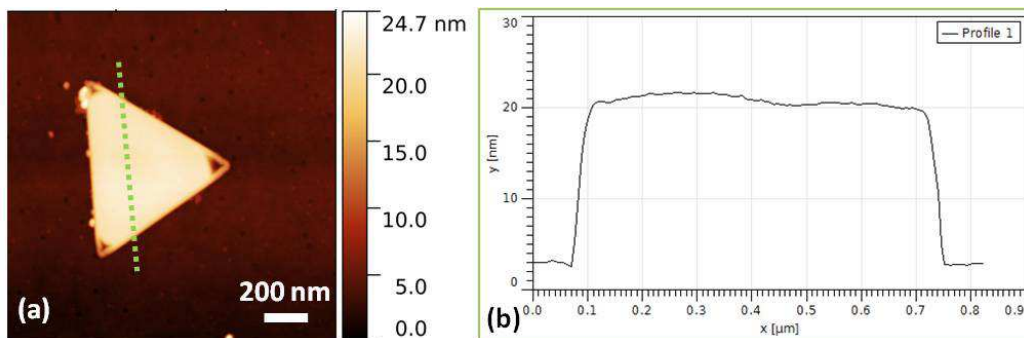


FIGURE 2.2 – (a) Image AFM d'un nanoprisme en or et (b) profil mesuré selon le trait tracé en pointillés verts sur la figure (a).

L'image AFM montre également la présence de creux sur les pointes de la nanostructures. Ces défauts, observés sur quelques nanoprismes seulement et dont l'origine n'est pas encore connue, peuvent influencer sur la réponse harmonique du nanoprisme (l'apex des nanoprismes étant des zones de forte exaltation du champ électrique) et doivent donc être identifiés avant de réaliser les mesures de SHG.

Bilan

En conclusion, le principal avantage de cette technique de fabrication est sa capacité à former des nanostructures métalliques quasi-modèles tant d'un point de vue de la symétrie que de la rugosité. De plus, on notera que les rayons de courbure aux apex des prismes sont très faibles, environ 25 nm, permettant d'obtenir une forte exaltation du champ électrique local [114, 115].

Cependant, comme le montre l'image SEM de la figure 2.1(a), cette méthode de fabrication ne permet de contrôler ni la disposition ni l'orientation des nanostructures sur le substrat, un inconvénient majeur pour une potentielle application.

1.2 Lithographie électronique

Afin de résoudre ce problème, une autre technique de fabrication des échantillons peut être envisagée : la lithographie électronique. Les échantillons réalisés par cette technique de fabrication ont été confectionnés à l'Institut Néel au sein du pôle Nanofab.

Protocole expérimental

Cette technique de fabrication, largement utilisée dans le secteur des nanotechnologies, consiste à dessiner des formes sur un substrat en insolant une résine avec un faisceau d'électrons focalisé.

Le schéma de la figure 2.3 montre les différentes étapes à suivre afin de fabriquer des nanoantennes en aluminium de 35 nm d'épaisseur sur un substrat de verre.

La première étape (étape 1 de la figure 2.3) consiste à déposer une couche de résine électrosensible (en bleu sur la figure 2.3), du poly(méthacrylate de méthyle) 3% (PMMA) par centrifugation sur un substrat de verre, préalablement nettoyé chimiquement. L'épaisseur de la couche de résine est contrôlée par la vitesse et le temps de centrifugation et doit être environ égale à trois fois celle des nanostructures souhaitées. La résine est ensuite recuite 5 min à 180°C sur une plaque chauffante afin d'évacuer le solvant résiduel et de relaxer les contraintes des chaînes polymères. Des grains d'argent sont également déposés aux quatre coins de la lame en verre afin de faciliter le réglage de la focalisation du faisceau d'électrons lors de l'étape d'insolation. Une fine couche de métal, ici 20 nm d'aluminium (en jaune sur la figure 2.3), est également déposée pour assurer l'évacuation des charges lors de l'exposition électronique.

L'étape suivante consiste à insoler la résine avec le faisceau d'électrons (étape 2) suivant un gabarit préalablement conçu et fixant les dimensions latérales et les positions des nanostructures. La résine utilisée est ici dite "positive", signifiant que son insolation provoque un changement local du matériau le rendant soluble pour un développeur donné.

Après avoir retiré la couche d'aluminium en trempant 50 secondes l'échantillon dans un bain de MF26, la résine PMMA est développée à l'aide d'un mélange de

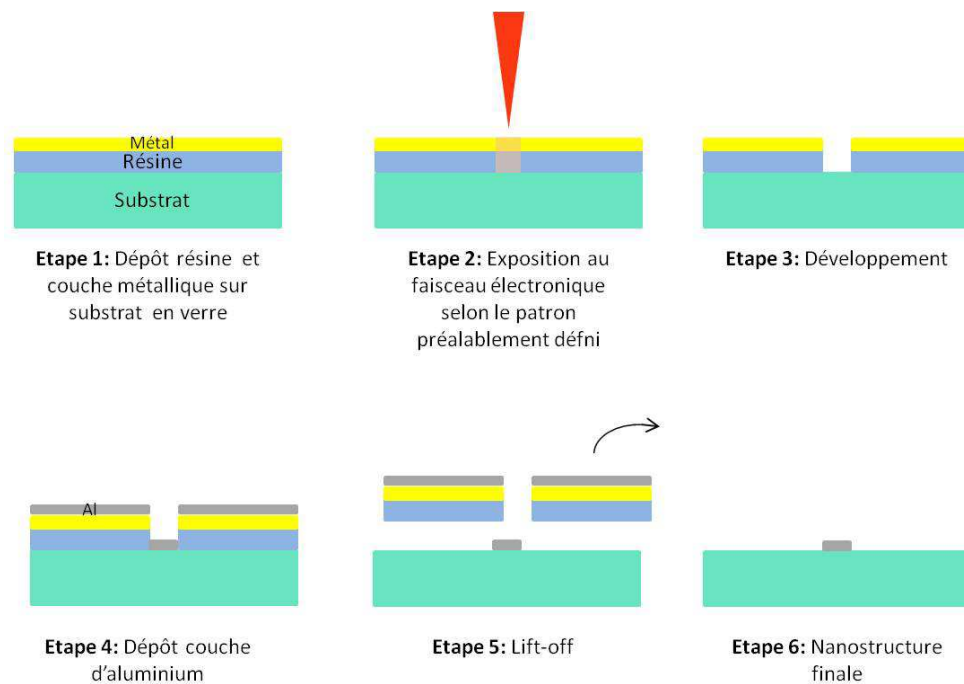


FIGURE 2.3 – Schéma des différentes étapes de la lithographie électronique de nanostructures métalliques sur substrat de verre.

méthylisobutylcétone (MIBK) et d'isopropanol (IPA) (étape 3). Cette étape a pour but de dissoudre uniquement la résine qui a été exposée au faisceau électronique. L'échantillon représenté à l'étape 3 de la figure 2.3 est ainsi obtenu.

L'étape cruciale dans la fabrication des nanostructures plasmoniques est celle de l'évaporation de la couche de 35 nm d'aluminium (étape 4) dont sont composées les nanoantennes. Pour cela, l'échantillon est placé horizontalement dans un dispositif permettant l'évaporation de fines couches métalliques sous vide (de l'ordre 10^{-6} Torr). Au cours du dépôt, une balance à quartz permet de mesurer l'épaisseur de métal déposé. Le principe de cet appareil est de focaliser un faisceau d'électrons sur une cible métallique provoquant ainsi son évaporation. La vitesse de dépôt, contrôlée par l'intensité appliquée au faisceau d'électrons et généralement fixée autour de 0,1 nm/s, joue un rôle important sur l'aspect des nanostructures métalliques. Une étude, publiée en 2015 [116], a montré que les performances optiques de films métalliques peuvent être améliorées en modifiant les conditions des dépôts métalliques et notamment en augmentant significativement la vitesse d'évaporation. Pour l'aluminium, des dépôts plus rapides permettraient d'obtenir des couches métalliques plus compactes et moins sensibles au phénomène d'oxydation. Dans notre équipe, une étude de ce type est également menée actuellement par Gilles Nogues (Chercheur CNRS à l'institut Néel).

La dernière étape consiste à retirer l'ensemble de la résine restant sur l'échantillon afin de faire apparaître les nanostructures lithographiées (étape 5). Pour cela, la lame de verre est placée dans un bécher rempli de N-méthyl-2-pyrrolidone (abrégé NMP) chauffé à 80°C pendant 1 heure et demi minimum.

Après un nettoyage à l'acétone et un rinçage à l'isopropanol, les nanoantennes en aluminium présentées en figure 2.4, mesurant 35 nm d'épaisseur, 100 nm de large et possédant des longueurs variables, apparaissent (étape 6). Les nanostructures sont suffisamment espacées ($2,2 \mu\text{m}$ en vertical et $4 \mu\text{m}$ en horizontal) pour éviter les effets de couplage lors des mesures optiques.

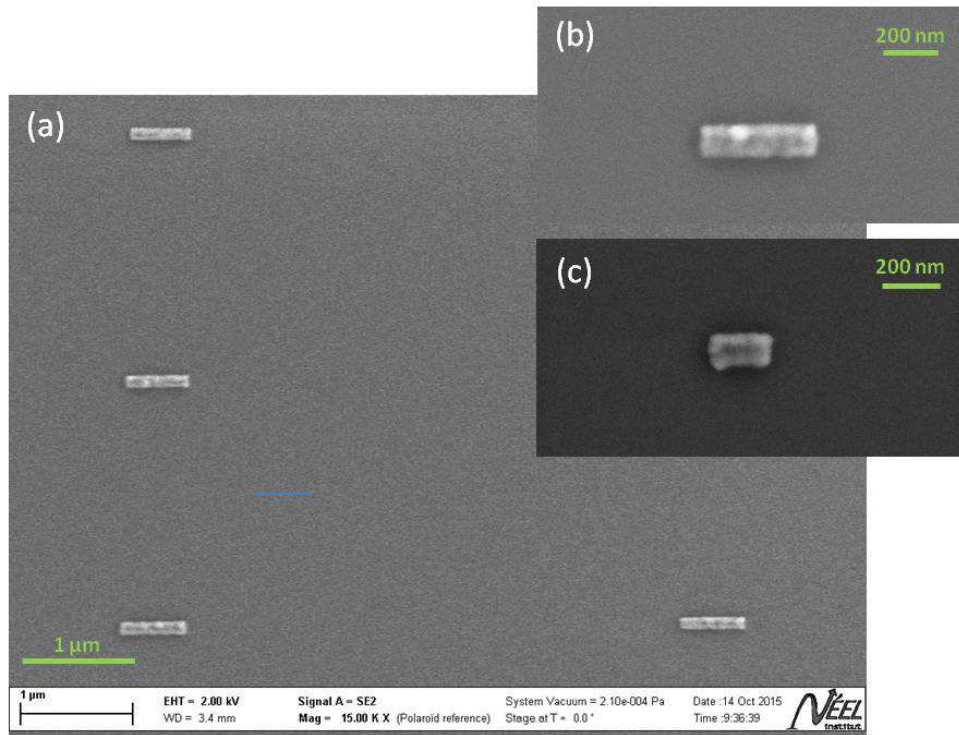


FIGURE 2.4 – Images SEM de nanoantennes en aluminium fabriquées par lithographie électronique : (a) vue d'ensemble de l'échantillon, (b) nanoantenne de 400 nm de long et (c) nanoantenne de 225 nm de long.

Caractérisation des nanoantennes

Les mesures AFM (figure 2.5), réalisées sur une nanoantenne d'aluminium de 500 nm de long, met en avant la rugosité de la surface et l'aspect granulaire engendré par l'évaporation du métal. Ici, nous mesurons une taille de grains de quelques nanomètres de diamètre ($4/5 \text{ nm}$) et une rugosité pouvant atteindre 10 nm. En fonction de la vitesse et des conditions d'évaporation, mais aussi du métal utilisé, ces paramètres peuvent fortement varier.

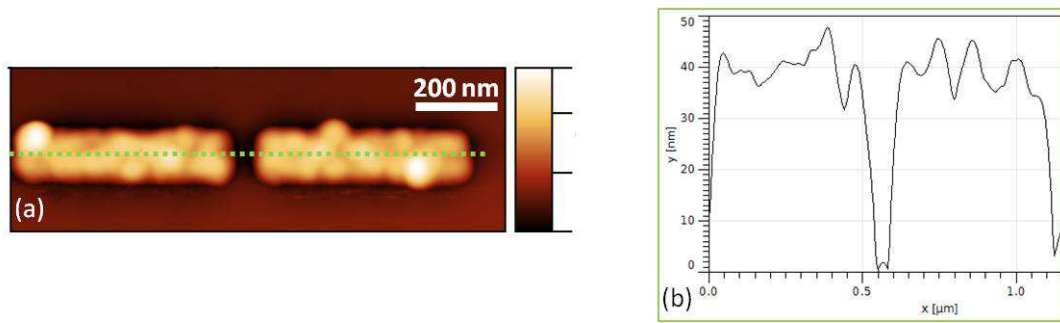


FIGURE 2.5 – (a) Image AFM d’une nanoantenne de 500 nm de long en aluminium et (b) le profil associé mesuré selon la longueur de la nanostructure (trait en pointillés verts).

Bilan

La technique de lithographie électronique permet de contrôler précisément les dimensions et les positions des nanostructures plasmoniques sur le substrat, la résolution obtenue par ce type de lithographie étant de quelques nanomètres.

Cependant, le principal inconvénient de cette technique est l’aspect des nanostructures qui présentent davantage de rugosité que celles synthétisées chimiquement. La monocristallinité du métal n’est ici pas conservée contrairement à la première méthode de fabrication.

Au cours de ma thèse, j’ai intégralement fabriqué les échantillons par lithographie électronique : du codage des gabarits décrivant la position, les formes et les tailles des nanostructures plasmoniques, à la caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique.

2 Mise en place du dispositif expérimental

Afin de mesurer le signal de SHG généré par des nanostructures métalliques, nous avons mis au point un dispositif expérimental robuste et de grande sensibilité permettant de mener des études d’optique non-linéaire sur particule unique.

Au cours de ce chapitre, nous allons tout d’abord nous intéresser à la partie du montage optique dédiée aux mesures de SHG, et avec laquelle l’ensemble des données expérimentales présentées dans la suite du manuscrit a été acquis, avant de discuter de son intégration au sein d’un dispositif optique plus complet conçu pour étudier l’ensemble des processus non-linéaires du second ordre (SFG, SPDC,...).

2.1 Le montage optique pour la SHG

Le principe général d’une expérience de SHG sur particule unique est de focaliser fortement un faisceau laser dit fondamental sur un échantillon composé de nanostructures, puis de collecter les signaux optiques émis à la longueur d’onde harmonique.

Pour assurer la réussite d'une telle expérience, le dispositif expérimental doit faire preuve d'une grande stabilité mécanique, d'une importante sensibilité de détection (les intensités non-linéaires attendues étant faibles) et doit être accordable en longueur d'onde (les résonances plasmoniques dépendant fortement de la morphologie des nanostructures). Ces trois aspects posent, comme nous allons le voir dans cette partie, d'importantes contraintes techniques.

C'est en essayant de répondre au mieux à ces besoins que le montage expérimental, présenté en figure 2.6, a été développé.

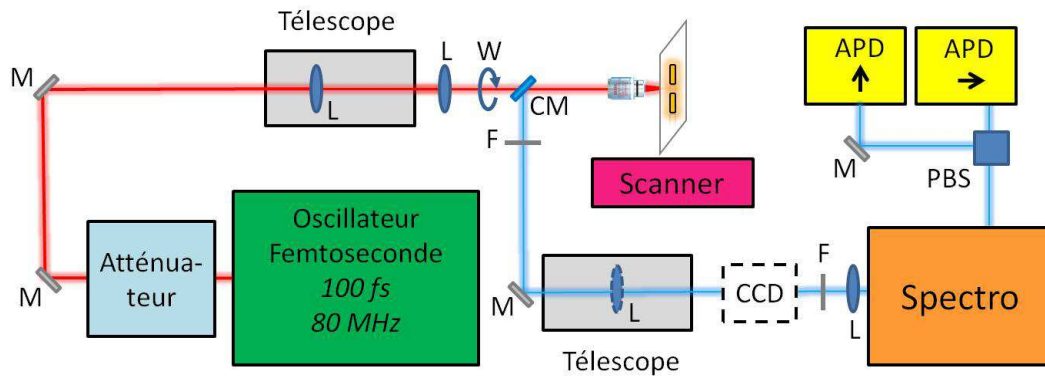


FIGURE 2.6 – Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la SHG. Légende : M : Miroir, L : Lentille, W : lame demi-onde, CM : Miroir froid, F : Filtre, PBS : séparateur de faisceaux polarisant, APD : Photodiode.

Exciter localement la nanostructure

La source laser (encadré vert sur la figure 2.6) utilisée pour générer le faisceau fondamental est un oscillateur femtoseconde *titane : saphir* délivrant des impulsions de 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz et est accordable entre 690 nm et 1040 nm. Afin de ne pas endommager les nanostructures métalliques, le faisceau laser est fortement atténué en sortie de cavité à l'aide d'une lame en coin de verre (ou *wedge*) et de deux filtres circulaires à densité variable (encadré bleu) afin d'obtenir des puissances d'excitation de quelques dizaines à quelques centaines de microwatts en fonction du matériau étudié. Au-delà, les nanostructures peuvent être fortement dégradées et une baisse significative, voire une perte totale, du signal de SHG peut être observée.

En sortie de cavité, le faisceau laser est polarisé horizontalement. Pour pouvoir ajuster la polarisation en fonction du mode plasmonique que l'on souhaite exciter dans la nanostructure, une lame demi-onde est placée en aval de la source laser. Elle est représentée sur le schéma 2.6 par une flèche courbée (identifiée par "W").

De plus, l'étude de la réponse optique de nanostructures individuelles implique l'utilisation d'un objectif de microscope à immersion à large ouverture numérique afin d'exciter localement l'échantillon. Ici, la focalisation du faisceau laser est

assurée par un objectif à immersion ($NA=1.3$, $\times 100$). A une longueur d'onde incidente de 850 nm, la résolution spatiale obtenue à l'excitation est ainsi de 330 nm, les dimensions latérales des nanostructures étudiées valant généralement quelques centaines de nanomètres.

Collecter les photons harmoniques

Les signaux non-linéaires émis par la nanostructure sont ensuite collectés en réflexion à l'aide du même objectif de microscope à immersion. L'émission étant favorisée dans le substrat, les nanostructures sont placées côté air pour maximiser la collection des photons "non-linéaires". La résolution spatiale à la collection, soit à une longueur d'onde de 425 nm, est alors de 165 nm.

Le signal SHG est ensuite séparé du signal fondamental à l'aide d'un miroir froid (identifié par "CM") et de filtres appropriés (identifiés par "F") avant d'être acheminé jusqu'au monochromateur (encadré orange).

Déplacer l'échantillon et assurer une bonne stabilité mécanique

Afin d'assurer le déplacement latéral du point d'excitation/collection sur l'échantillon et ainsi pouvoir, par exemple, réaliser des cartographies du signal SHG, l'échantillon est positionné sur des platines piézoélectriques, elles mêmes couplées à des platines de translation manuelles (encadré rose). Les platines piézoélectriques permettent d'assurer de manière stable et précise des déplacements sur une plage de 50 micromètres, tandis que les platines manuelles sont utilisées pour des déplacements de plusieurs millimètres. La stabilité mécanique est également assurée par une autre platine piézoélectrique placée sous l'objectif de microscope et qui permet de contrôler la distance entre l'objectif et l'échantillon.

Focalisation et accordabilité du dispositif

La principale contrainte des mesures de SHG en réflexion nécessite de surmonter la chromaticité de l'objectif de microscope. Cet effet implique un décalage de la position du plan focal en fonction de la longueur d'onde utilisée. Pour donner un ordre de grandeur, ce décalage est de plusieurs micromètres entre des longueurs d'onde de 400 et 800 nm tandis que la profondeur de champ de l'objectif est de 145 nm (données fournies par le fabricant Zeiss).

Or pour observer le processus de SHG, il est nécessaire de faire coïncider le plan de focalisation du faisceau fondamental et le plan de collection des photons harmoniques avec le plan de l'échantillon. Pour cela, deux télescopes ont été placés sur le montage optique. Ces dispositifs composés de deux lentilles, l'une divergente et l'autre convergente, ont pour but de modifier la convergence des faisceaux afin de faire correspondre les plans de focalisation aux deux longueurs d'onde avec le plan de l'échantillon pour une position de l'objectif donnée.

De plus, pour chaque télescope, l'une des deux lentilles est placée sur une platine de translation (encadré gris) afin d'adapter sa position en fonction de la longueur d'onde choisie et ainsi permettre l'accordabilité du montage optique.

Visualisation de l'échantillon

Sur le schéma de la figure 2.6, l'élément dessiné en pointillés représente la position de la caméra CCD. Cette caméra amovible, couplée à une source lumineuse blanche illuminant l'échantillon en transmission, est indispensable pour visualiser l'échantillon et ainsi pouvoir opérer un premier réglage de la focalisation et de la position du faisceau laser sur l'échantillon.

Détecter le signal harmonique

Après ajustement de la position de l'échantillon et de la focalisation, la dernière étape consiste à détecter les signaux non-linéaires. Pour cela, un monochromateur (encadré orange), permettant de sélectionner spectralement les photons, et deux photodiodes à avalanches (abrégées APD pour *Avalanche PhotoDiode*) sont employées (encadrés jaunes). L'utilisation de ces dispositifs commerciaux permet de réaliser du comptage de photons et donc d'être sensible à de très faibles intensités (le bruit d'obscurité de ces détecteurs étant d'environ 15 coups par seconde). Les bonnes performances optiques de ces détecteurs peuvent cependant s'avérer insuffisantes lorsque l'on s'intéresse à des processus non-linéaires très peu efficaces, comme pour la SPDC par exemple. C'est pourquoi les modules de détection ont été synchronisés avec les impulsions du laser incident à l'aide d'une carte d'acquisition. L'idée est de réduire le bruit en éliminant les photons détectés lorsqu'ils ne correspondent pas à la réponse d'une impulsion laser sur le milieu métallique. Plus précisément, les processus non-linéaires étant instantanés, les photons non-linéaires générés par une nanostructure sont détectés sur un intervalle de temps (environ 2 ns) bien inférieur au temps de répétition du laser (12 ns). En éliminant les photons hors de cet intervalle d'intérêt, la sensibilité du dispositif expérimental est accrue et des intensités non-linéaires de 5 photons par seconde peuvent être mesurées et considérées comme du signal exploitable. Dans notre montage, deux photodiodes sont utilisées afin de mesurer distinctement et simultanément les photons non-linéaires émis selon les polarisations horizontale et verticale.

Automatisation du dispositif

Au vu des dimensions des nanostructures métalliques étudiées, de la précision nécessaire à avoir sur la position des télescopes, mais également dans un souci de praticité, l'ensemble des platines de translation (platines piézoélectriques, télescopes) ainsi que les atténuateurs et les lames demi-onde sont entièrement contrôlés par des moteurs, eux-mêmes pilotés via une interface Labview. Cette interfaçage a notamment permis de mettre en place des algorithmes de *tracking* afin d'optimiser le signal et d'assurer une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux.

Ces algorithmes de *tracking*, potentiellement utilisables avec tous les moteurs du montage, servent essentiellement à optimiser la position latérale de l'échantillon, afin d'exciter la nanostructure la plus efficacement possible, et pour ajuster les positions des télescopes d'excitation et de collection.

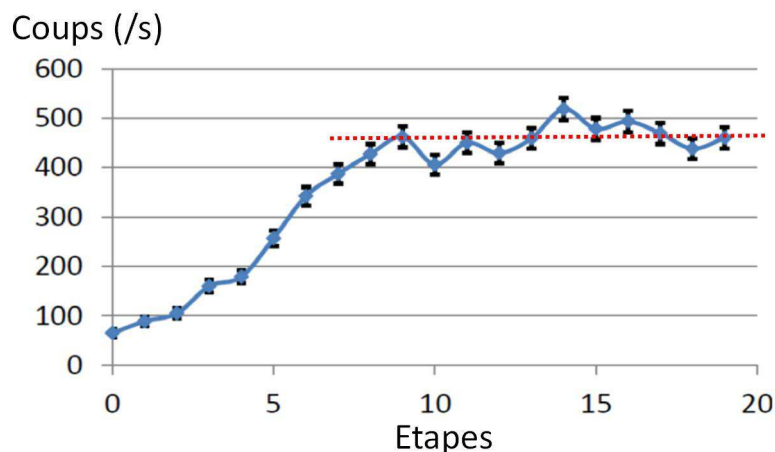


FIGURE 2.7 – Optimisation par l’algorithme de *tracking* du signal de SHG détecté : nombre de photons détectés (en coups par seconde) en fonction du nombre d’étapes effectué par l’algorithme.

La courbe présentée dans la figure 2.7 est un exemple d’optimisation du signal de SHG réalisée par l’algorithme de *tracking* modifiant la position latérale de l’échantillon. Avant optimisation, c’est-à-dire en ne réalisant qu’un réglage préliminaire avec la caméra CCD, le signal de SHG détecté est d’environ 80 photons par seconde. L’algorithme déplace ensuite successivement l’échantillon selon les deux directions latérales afin de déterminer sa position optimale. Comme montré sur la figure, le signal de SHG atteint finalement un maximum 500 photons par seconde au bout d’une dizaine d’étapes. Cette même intensité est retrouvée sur plusieurs expériences successives attestant de la robustesse des résultats obtenus.

2.2 Intégration du montage optique dans un dispositif expérimental complet

Pour des raisons de clarté, la description technique du dispositif expérimental ci-dessus ne présente que les éléments utiles à l’observation du processus de SHG dont il est exclusivement question dans la suite du manuscrit de thèse. Cependant, ce montage optique est en réalité intégré au sein d’un dispositif expérimental plus complet, présenté sur le schéma de la figure 2.8, qui a pour objectif d’étudier le processus de SHG mais également d’autres processus non-linéaires du second ordre tels que la SFG et la SPDC.

Comme montré sur le schéma de la figure 2.8, le dispositif complet comprend deux lignes d’excitation et de collection distinctes. En effet, pour le processus de SFG, une double excitation de l’échantillon avec deux faisceaux de longueurs d’onde différentes est nécessaire. Les deux lignes d’excitation ont été construites sur le même principe. La première, utilisée pour le processus de SHG (décrite précédemment), permet une excitation dite aux grandes longueurs d’ondes (entre 690 et 1040 nm), tandis que les éléments optiques de la seconde ont été adaptés

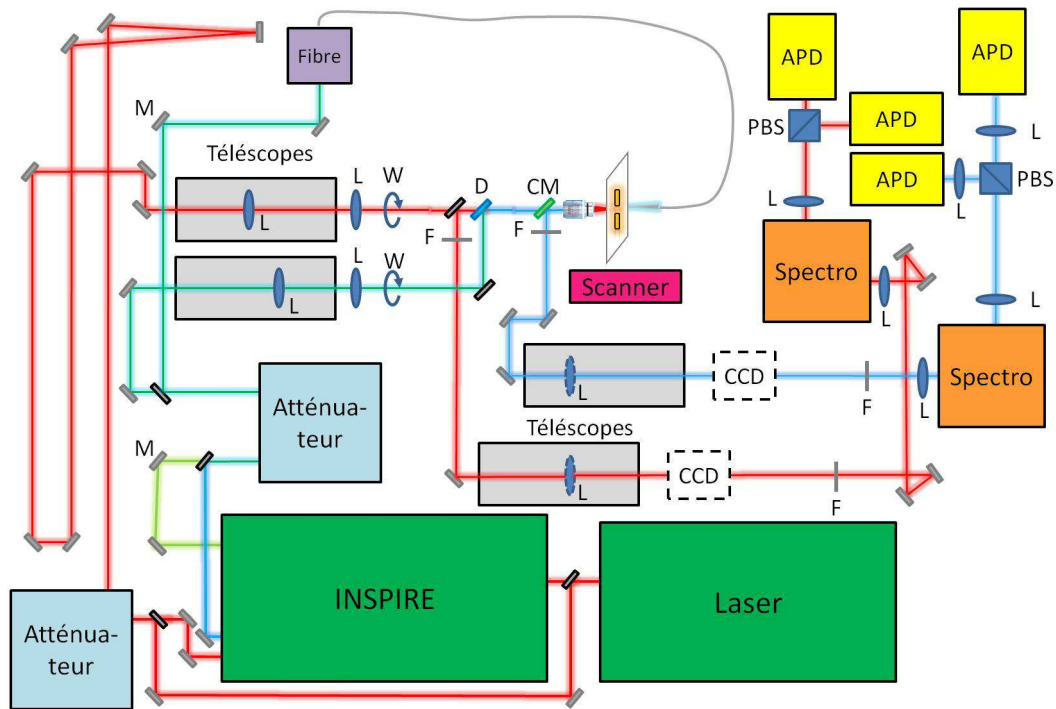


FIGURE 2.8 – Schéma complet du dispositif expérimental. Légende : D : Filtre dichroïque, voir figure 2.6.

afin de permettre son utilisation à plus courtes longueurs d’onde (entre 345 et 650 nm). De même, l’étude du processus de SPDC, qui pour rappel donne naissance à deux photons de longueurs d’onde différentes pour un photon d’excitation, a impliqué le doublement de la partie collection du montage.

L’oscillateur femtoseconde a également été couplé à une cavité OPO et à un cristal doubleur (rassemblé dans un dispositif commercial appelé INSPIRE, voir figure 1.1) afin de pouvoir obtenir deux faisceaux de longueurs d’onde différentes issus de la même source laser. De plus, l’INSPIRE permet d’étendre considérablement l’accordabilité spectrale du laser du proche UV à l’infrarouge et ainsi permet l’étude des processus non-linéaires dans l’ensemble du spectre visible. En particulier, une excitation à courtes longueurs d’onde est nécessaire pour le processus de SPDC.

Un microscope optique en champ proche (abrégé SNOM pour *Scanning Near-field Optical Microscope*) a finalement été implémenté sur le montage expérimental. Ce dispositif, représenté sur le schéma de la figure 2.8, par une fibre optique de couleur grise, permet d’approcher dans le champ proche de l’échantillon une fibre optique gravée qui peut être utilisée entre autre pour exciter les nanostructures métalliques, collecter le signal de SHG en champ proche ou bien manipuler des objets nanométriques tels que des nanocristaux. Nous verrons plus en détails, au cours du chapitre 4, le fonctionnement de ce dispositif, son intégration à notre montage optique ainsi que son utilité pour l’élaboration de structures hybrides plasmoniques.

Lors de ma thèse, j'ai participé à la finalisation du dispositif expérimental (avec Nicolas Chauvet et l'aide de David Jégouso, ingénieur optique au laboratoire). A mon arrivée, le dispositif expérimental permettait déjà l'étude de la SHG mais n'était pas utilisable pour l'étude des autres processus notamment au niveau de la collection et de la détection des signaux non-linéaires. J'ai donc participé à la mise en place des deux lignes de collection (choix des optiques, encombrement spatial, praticité du dispositif) et de la partie détection des signaux de SHG (mise en place des deux APDs et alignement optique avec le monochromateur). Un travail a également été réalisé afin de rendre le passage d'un processus à l'autre le plus pratique possible, à savoir limiter le réaligement optique, notamment dans un souci de reproductibilité des résultats. Plus globalement, je souhaite souligner ici l'important travail d'alignement optique réalisé sur l'ensemble du dispositif, rendu nécessaire, comme nous le verrons dans la suite du chapitre, par les dimensions des nanostructures étudiées ainsi que par la grande sensibilité sur la focalisation et la position du faisceau laser.

Enfin, l'un des objectifs de ma thèse a consisté en la mise en place d'un SNOM sur le dispositif expérimental, inopérant à mon arrivée.

A titre d'illustration, deux photographies du dispositif expérimental sont présentées en figure 2.9 : la première prise en 2014 et la seconde prise récemment après les différents développements que nous avons réalisés.

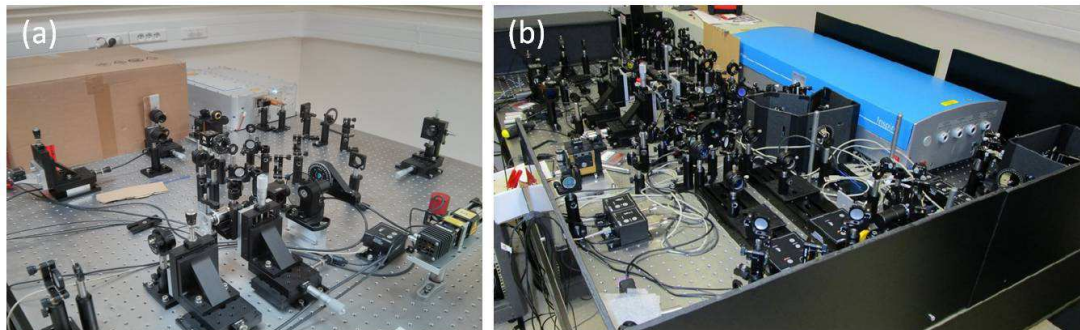


FIGURE 2.9 – Photographies du dispositif expérimental prises (a) en 2014 avant le développement expérimental et (b) fin 2017.

2.3 Mesure de la réponse SHG de nanoantennes en aluminium

Afin de présenter les possibilités expérimentales qu'offre le montage optique, nous allons ici nous intéresser aux mesures de la réponse de SHG réalisée sur une nanoantenne en aluminium de 225 nm de long et dont l'image SEM a préalablement été présentée en figure 2.4 (c).

Mise en évidence du signal de SHG

Tout d'abord, le signal de SHG généré par cette nanoantenne est mis en évidence en mesurant la réponse spectrale de cette structure lorsqu'elle est illuminée par un faisceau laser incident. Pour cela, le faisceau laser fondamental, dont la longueur d'onde et la puissance sont fixées à 850 nm et 170 μW , est focalisé sur la nanostructure à l'aide des algorithmes de *tracking*. Le monochromateur est ensuite scanné par pas de 1 nm entre 400 nm et 650 nm et le signal émis par la nanoantenne est mesuré à chaque incrémentation. Le spectre de la figure 2.10 est alors obtenu.

À la longueur d'onde harmonique, soit 425 nm, un important signal, "fin spectral", est mesuré. Pour s'assurer de l'origine de ce signal, la courbe en insert de la figure 2.10 a été réalisée. Elle représente l'intensité du signal mesurée à cette longueur d'onde en fonction de la puissance incidente appliquée. Une relation quadratique entre ces deux grandeurs est identifiée, confirmant que le processus de génération de second harmonique est bien à l'origine de ce signal.

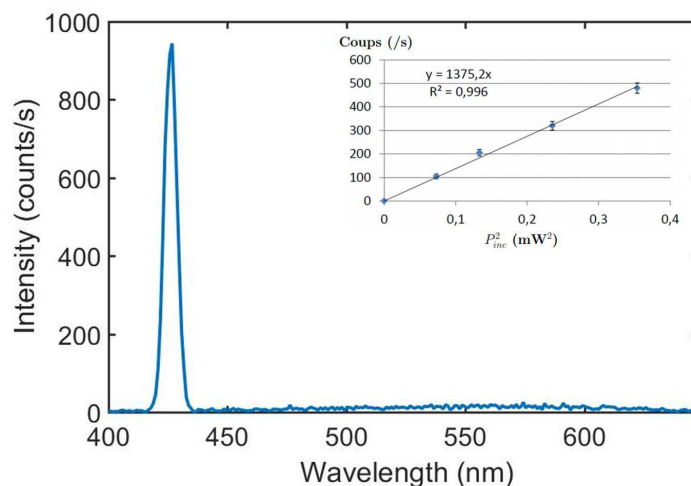


FIGURE 2.10 – Spectre SHG d'une antenne d'aluminium de 225 nm de long excitée à une longueur d'onde de 850 nm. En insert : Intensité SHG mesurée en fonction de la puissance du laser incident.

Réalisation de cartographies de la réponse non-linéaire

Pour aller plus loin dans l'étude de la réponse SHG de cette nanoantenne en aluminium, il est également possible de réaliser des cartographies du signal non-linéaire.

Les cartographies, présentées dans la figure 2.11, ont été obtenues en scannant l'échantillon spatialement par pas de 50 nm sous le faisceau fondamental focalisé, dont la puissance a ici été ajustée à 245 μW , et en collectant pour chaque point d'excitation le signal émis par la nanostructure à la longueur d'onde harmonique. La détection est réalisée simultanément par les deux APDs selon deux

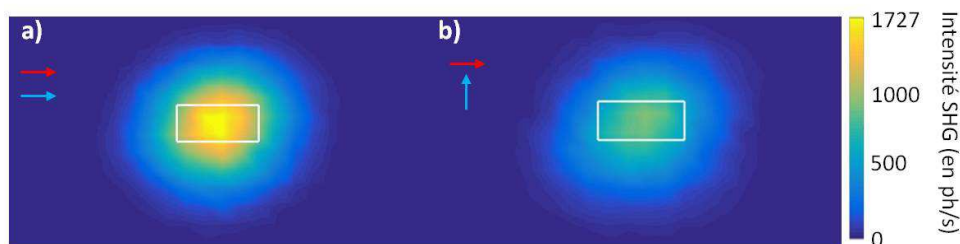


FIGURE 2.11 – Cartographies de la réponse SHG d’une nanoantenne en aluminium de 225 nm de long et 100 nm de large excitée par un faisceau incident dont la longueur d’onde et la puissance sont respectivement fixées à 850 nm et 245 μW et pour des polarisations d’excitation (flèches rouges) et de détection (flèches bleues) (a) parallèles et (b) orthogonales. Les rectangles blancs sont des guides pour les yeux afin de rendre compte de la position et des dimensions de la nanostructure étudiée.

polarisations orthogonales, représentées sur la figure par les flèches bleues. La polarisation du faisceau fondamental est quant à elle horizontale et est symbolisée par les flèches rouges. Ces mesures mettent en avant la capacité de notre dispositif expérimental à mesurer la répartition du signal de SHG dans des nanoantennes de très petites dimensions. L’importante ouverture numérique de l’objectif de microscope utilisé et le travail réalisé sur la stabilité et l’alignement de l’expérience étant primordiaux pour la réalisation de ce type de mesures.

3 Outil de calculs numériques

Afin de pouvoir exploiter les résultats expérimentaux et notamment avoir une meilleure compréhension des mécanismes physiques à l’origine de la réponse non-linéaire des nanostructures plasmoniques, le recours à un outil de simulation numérique est essentiel. En effet, les mesures expérimentales étant réalisées en réflexion, le même objectif est utilisé pour l’excitation et la collection du signal harmonique. Dans cette configuration, scanner spatialement une nanostructure entraîne une modification à la fois du point d’excitation et du point de collection. Une exploitation directe des cartographies du signal SHG n’est alors toujours pas possible et une comparaison avec des simulations est nécessaire.

Le souhait de vouloir aussi bien réaliser des comparaisons qualitatives que quantitatives impose de mettre au point des simulations numériques reproduisant le plus fidèlement possible les conditions expérimentales. C’est dans ce but que l’outil de calculs numériques décrit dans la suite de cette partie a été développé par Guillaume Bachelier (directeur de thèse).

3.1 Présentation de la méthode de calcul numérique

Cet outil est composé de trois parties distinctes : de la conception assistée par ordinateur afin de modéliser les formes des nanostructures, un calcul analy-

tique traitant la propagation des faisceaux et un calcul numérique pour évaluer les champs générés dans la nanostructure. Les différentes étapes du calcul sont représentées sur la figure 2.12.

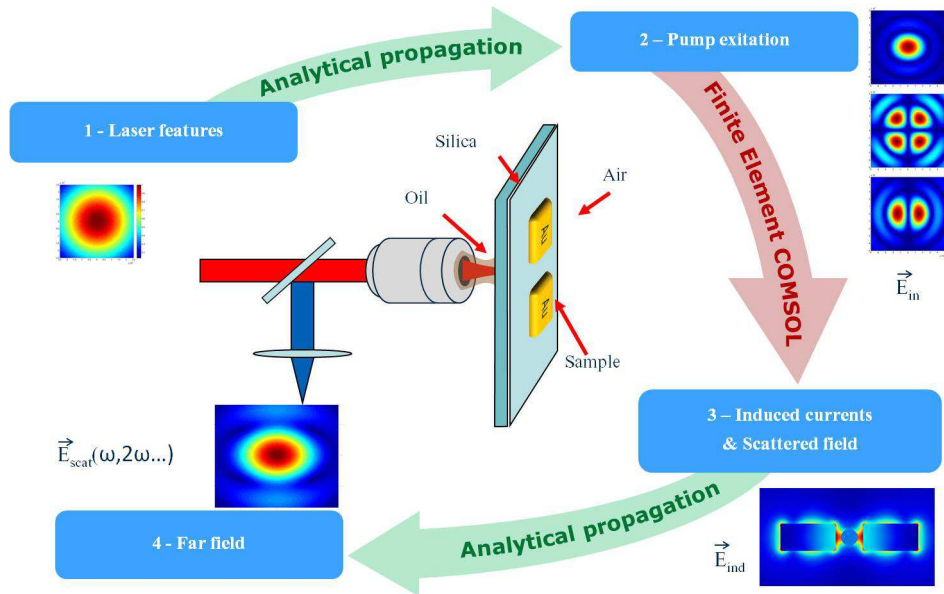


FIGURE 2.12 – Schéma décrivant les différentes étapes nécessaires à l'étude numérique des processus d'optique non-linéaire de nanostructures plasmoniques.

Modélisation de la nanostructure

La première étape consiste donc à modéliser la nanostructure métallique en ajustant ses dimensions, sa géométrie ou encore ses rayons de courbure pour correspondre au mieux à la nanostructure étudiée expérimentalement. Cette étape est réalisée à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur, Solidworks.

Focalisation et propagation des faisceaux

Ensuite, la partie analytique, réalisée avec le logiciel Matlab, permet de traiter la propagation, la focalisation et la collection des faisceaux fondamental et harmonique [31]. Ainsi, à partir des caractéristiques du laser fondamental, le champ électrique d'excitation est calculé au niveau de la nanostructure (après traversée de l'objectif, de l'huile et du substrat). De même, à partir des courants générés dans la nanostructure à la fréquence harmonique, le champ lointain focalisé sur les détecteurs peut être évalué. Afin de se rapprocher au mieux des conditions expérimentales, les différentes caractéristiques du montage optique, telles que le profil du faisceau laser incident, l'objectif de microscope, les lentilles, le substrat de verre, l'indice de l'huile, la taille des détecteurs,... sont prises en considération.

Evaluation des champs

L'étape cruciale des simulations est l'évaluation des champs électriques aux fréquences fondamentale et harmonique dans la nanostructure à l'aide du logiciel Comsol. En pratique, la première étape consiste à réaliser des simulations linéaires afin de résoudre numériquement les équations de Maxwell et ainsi évaluer le champ électrique dans la nanostructure à la fréquence fondamentale, noté $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$. Ensuite, à partir de ce résultat, les courants non-linéaires induits, notés $\vec{j}(\vec{r}, 2\omega)$, sont calculés. Cette étape nécessite une bonne connaissance des mécanismes physiques à l'origine de la réponse non-linéaire des métaux (nous verrons plus largement au cours du chapitre 3 que différentes sources non-linéaires peuvent intervenir et tenterons d'identifier la source non-linéaire dominante dans des nanostructures en aluminium et en or). De ces courants non-linéaires, les champs électriques à la fréquence harmonique, $\vec{E}(2\omega)$, sont calculés avant d'être propagés jusqu'au détecteur avec Matlab.

Plusieurs méthodes de calcul numérique peuvent être employées pour résoudre numériquement les équations de Maxwell. Ici, la méthode dite des éléments finis (abrégée FEM pour *Finite Element method*) a été utilisée [117].

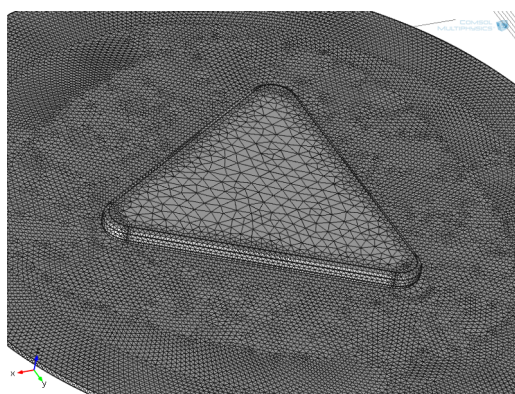


FIGURE 2.13 – Illustration du maillage utilisé pour un nanoprisme.

Brièvement, l'idée de ce type d'analyse numérique est de déterminer une solution approchée des équations de Maxwell. Pour cela, l'espace est discrétisé en éléments finis par un maillage. Le choix de la géométrie des éléments est primordial afin de correspondre au mieux à la géométrie de la nanostructure tout en limitant le nombre de noeuds et donc le temps de calcul. Un exemple de maillage, utilisé pour définir la réponse optique d'un nanoprisme, est présenté en figure 2.13. On remarque alors que le maillage n'est pas uniforme et qu'il est nécessaire de le resserrer aux endroits où la solution est amenée à varier rapidement comme à l'interface métal/diélectrique et sur les arêtes de la nanostructure.

L'ensemble des simulations numériques présenté dans la suite de ce manuscrit a été réalisé par Guillaume Bachelier et Guillaume Laurent (doctorant à l'Institut Néel). Nous verrons au cours du chapitre suivant que quelques milliers de simulations ont dû être réalisées afin de mener à bien les différentes études entreprises.

Les calculs numériques sont réalisés sur un cluster de calcul mis en place au laboratoire. Mon but fut alors de trier, comparer et d'identifier les configurations intéressantes afin de les mettre en parallèle avec les mesures expérimentales.

3.2 Estimation de la réponse SHG pour la nanoantenne en aluminium

Les simulations numériques peuvent par exemple être utilisées pour estimer la réponse de SHG de la nanoantenne en aluminium de 225 nm de long que nous avons préalablement étudiée expérimentalement (figure 2.11). Numériquement, en prenant en compte les caractéristiques de la nanostructure et les conditions expérimentales (longueur d'onde, puissance d'excitation, polarisations, ...), des cartographies de la réponse SHG "absolue", exprimées en photons émis par seconde, sont obtenues et peuvent être comparées aux résultats expérimentaux.

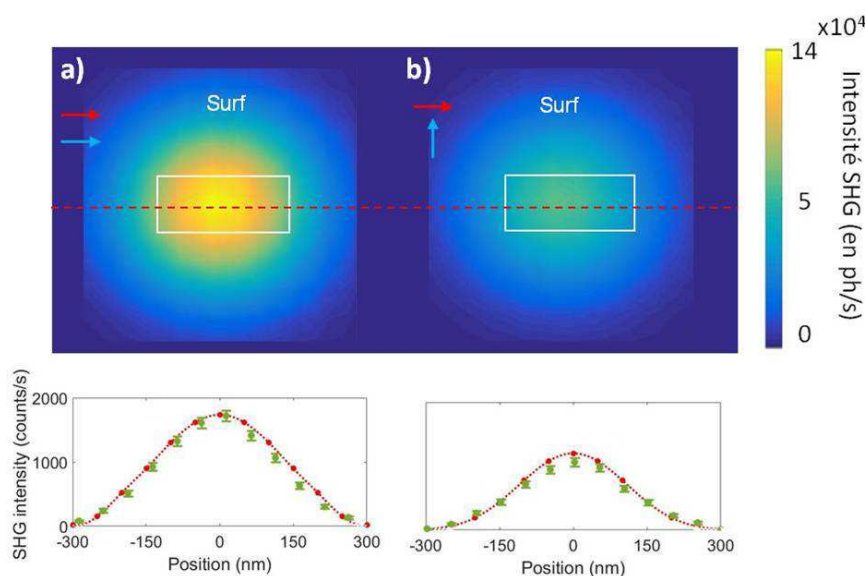


FIGURE 2.14 – En haut : cartographies numériques de la réponse SHG d'une nanoantenne en aluminium de 225 nm, présentées de la même manière que la figure 2.11. En bas : profil pour les deux polarisations de détection considérées de l'intensité SHG relevée selon le trait en pointillés rouges sur les cartographies numériques. Les courbes en rouge correspondent aux résultats numériques (contribution surfacique, voir chapitre 3) tandis que les courbes en vert ont été tracées à partir des résultats expérimentaux présentés en figure 2.11.

Tout d'abord, les cartographies numériques, présentées en figure 2.14, révèlent que le signal de SHG se répartit selon un unique spot centré sur la nanoantenne ce qui est en accord avec l'expérience. Ce bon accord, notamment au niveau de la largeur du spot de SHG, est également montré par les profils d'intensité présentés dans la partie basse de la figure 2.14. Ces profils ont été obtenus en relevant l'intensité SHG selon le grand axe de la nanostructure (trait en pointillés rouges sur les cartographies numériques). Les courbes en rouge correspondent aux valeurs

calculées numériquement et les courbes en vert aux résultats de l'expérience (voir figure 2.11). Les valeurs des courbes rouges ont été renormalisées afin de faire correspondre, pour la configuration des polarisations d'excitation et de détection parallèle (a), le maximum d'intensité calculé numériquement et celui mesuré expérimentalement. L'accord est remarquable, limité par le bruit de comptage, aussi appelé *shot noise*.

Plus qu'une étude qualitative, les calculs numériques permettent de réaliser des comparaisons quantitatives entre simulation et expérience. En effet, on notera, tout d'abord, que les calculs numériques permettent de rendre compte du rapport d'intensité entre les deux polarisations de détection : un rapport de 1,5 est trouvé aussi bien pour l'expérience que pour la contribution de surface.

Cependant une comparaison directe des intensités expérimentales et calculées révèle un écart important : le maximum d'intensité générée expérimentalement est de 1727 photons par seconde, tandis que la simulation numérique affiche un signal maximum à 14.10^4 photons par seconde. Cet écart est expliqué par la transmission des différents éléments optiques du montage expérimental et par la sensibilité des modules de détection qui ne sont pas pris en compte dans le calcul. En effet, la calibration du dispositif expérimental a révélé un taux de transmission de quelques pourcents pour une collection à une longueur d'onde de 425 nm, taux comprenant la transmission des éléments optiques (25%), de l'objectif de microscope (80%) et la sensibilité des modules de détection (20%, données fournies par le fabricant). En considérant les pertes du montage optique, les intensités calculées et mesurées sont alors du même ordre de grandeur.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons discuté des différents outils mis en place afin de mener à bien des expériences d'optique non-linéaire dans des nanostructures plasmoniques uniques.

Le premier point abordé fut la fabrication des échantillons. Les réponses optiques étant fortement liées à la morphologie et aux dimensions des nanostructures métalliques, il est nécessaire d'avoir recours à une méthode de fabrication permettant de gérer au mieux ces paramètres et d'assurer une bonne reproductibilité des résultats. Dans ce chapitre, deux méthodes ont été présentées : la synthèse par voie chimique et la lithographie électronique.

La volonté de réaliser des mesures optiques sur nanostructures individuelles nécessite également de développer un montage expérimental robuste, stable et de grande sensibilité, afin de pouvoir détecter des signaux non-linéaires de faibles intensités émis à l'échelle nanométrique. Nous avons, au cours de ce chapitre, détaillé le principe de fonctionnement de notre montage optique et présenté des premiers résultats expérimentaux de SHG réalisés sur une nanoantenne en aluminium.

Pour comprendre ces données expérimentales, un outil de simulation, combinant à la fois un traitement analytique et un calcul numérique, a été implémenté. Cet outil numérique, en reproduisant au mieux les conditions expérimentales, offre

l'opportunité de réaliser des comparaisons quantitatives avec l'expérience. Nous avons d'ailleurs montré ici qu'un accord remarquable est trouvé entre les données expérimentales et numériques de la réponse SHG d'une nanoantenne en aluminium. Pour aller plus loin, nous allons maintenant voir comment les simulations numériques peuvent être utilisées pour déterminer les mécanismes physiques à l'origine des processus non-linéaires dans les métaux.

4. CONCLUSION

Chapitre 3

Étude de l'origine du processus de SHG dans des nanoantennes plasmoniques

Sommaire

1	Origine de la réponse SHG des nanostructures métalliques	66
1.1	Deux contributions distinctes : surfacique et volumique	66
1.2	Evaluer le poids des contributions	70
2	Détermination de la contribution dominante de la SHG pour l'aluminium et l'or	71
2.1	Prépondérance de la contribution surfacique dans les nanoantennes en aluminium	71
2.2	Prépondérance de la contribution volumique dans les nanoantennes en or	75
2.3	Les nanoprismes en or	79
3	Comparaison entre la SHG et la TPL	84
3.1	Le processus de TPL	84
3.2	Décorrélation spatiale entre la SHG et la TPL	85
4	Conclusion	86

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, connaître les mécanismes à l'origine de la réponse harmonique des métaux est nécessaire pour estimer numériquement l'intensité de signaux non-linéaires générés dans les nanostructures plasmoniques.

Au cours du premier chapitre, nous avons discuté de l'origine du processus de SHG et souligné le fait que seuls les milieux non-centrosymétriques peuvent générer ce processus. Or, bien que cette condition ne soit pas respectée par les métaux, la génération de photons harmoniques dans les nanostructures plasmoniques est désormais bien connue et largement mise en évidence dans la littérature (voir chapitre 1).

L'origine du processus non-linéaire dans les métaux est toujours en débat. Bien que deux types de contributions aient été mises en évidence dans la littérature, le premier lié à la surface et le second issu du volume de la nanostructure, peu d'études ont été menées pour quantifier le poids de chacune des contributions dans le processus. L'enjeu est aujourd'hui de déterminer si une des contributions domine le processus de SHG et si des paramètres tels que la nature du métal, la géométrie ou la longueur d'onde d'étude peuvent influencer sur l'origine de ce signal non-linéaire.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps décrire les différentes contributions non-linéaires intervenant dans les métaux avant de discuter de leur discernabilité. Puis, nous verrons la méthode que nous avons mise en place afin de discerner les deux principales contributions et ainsi étudier l'origine du processus de SHG dans différentes nanostructures plasmoniques en aluminium et en or.

1 Origine de la réponse SHG des nanostructures métalliques

1.1 Deux contributions distinctes : surfacique et volumique

Peu de temps après les premières expériences d'optique non-linéaire, la capacité des métaux nobles à générer des photons harmoniques a été établie. Plusieurs études théoriques et expérimentales, menées notamment par N. Bloembergen *et al.* [118], S.S. Jha [119, 120] et F. Brown [121, 122] au milieu des années 60, ont ensuite été réalisées afin de comprendre l'origine du processus. Deux sources distinctes ont alors été mises en avant pour expliquer ce phénomène : la rupture de la centrosymétrie à l'interface métal/diélectrique et les gradients de champ présents dans le volume du métal.

Origine locale à la surface de la nanostructure

La première contribution non-linéaire, dite locale, provient donc de la surface de la nanostructure. En effet, à l'interface entre le métal et le milieu diélectrique, la centrosymétrie est localement rompue, entraînant la génération d'une polarisation non-linéaire (figure 3.1).

Cette polarisation est définie de la même manière que pour les milieux non-centrosymétriques, à savoir :

$$\vec{P}_s^+(2\omega) = \epsilon_0 \chi_s^{(2)} : \vec{E}^-(\omega) \vec{E}^-(\omega) \quad (3.1)$$

où $\vec{E}^-(\omega)$ représente le champ électrique fondamental et $\vec{P}_s^+(2\omega)$ la polarisation non-linéaire liée à la surface. Les symboles + et - indiquent quant à eux de quel côté de l'interface ces grandeurs sont évaluées. En effet, pour ne pas commettre d'erreur sur le calcul de la polarisation non-linéaire, les relations de passage doivent être prises en compte. Conventionnellement, le choix est alors d'évaluer le champ

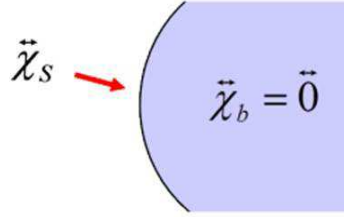


FIGURE 3.1 – Schéma représentant la rupture de la centrosymétrie à l'interface métal/diélectrique.

fondamental à l'interface dans le milieu métallique (symbole -) et la polarisation induite à l'extérieur (symbole +) [123, 124].

Dans l'expression (3.1), la notation $\chi_s^{(2)}$ représente le tenseur des susceptibilités d'ordre 2 à la surface de la nanostructure. Pour des raisons de symétries et comme mis en avant dans [125], seuls quelques éléments de ce tenseur sont non-nuls : $\chi_{s,nnn}$, $\chi_{s,ttn}$ et $\chi_{s,ntt}$. Les indices n (pour normal) et t (pour transverse) correspondent à l'orientation des composantes du champ électrique par rapport à la surface. Le premier indice fait référence au champ électrique à la fréquence harmonique, tandis que les deux autres se rapportent aux deux champs électriques fondamentaux intervenant dans le processus optique. Par exemple, l'élément $\chi_{s,ttn}$ signifie que le vecteur polarisation non-linéaire de surface est orienté parallèlement à la surface de la particule et qu'il est généré par une composante parallèle du champ électrique fondamental et une autre perpendiculaire.

Bien que l'élément du tenseur $\chi_{s,ntt}$ soit autorisé, aucun modèle théorique n'a permis de mettre en évidence sa contribution dans le processus non-linéaire [124]. En effet, la non-discontinuité des composantes tangentielles des champs électriques fondamentaux à l'interface ne modifie pas la densité électronique à la surface de la nanostructure, menant à une contribution non-linéaire négligeable. Communément, cette contribution n'est alors pas prise en considération.

Les deux composantes restantes, $\chi_{s,nnn}$ et $\chi_{s,ttn}$, donnent naissance à deux polarisations non-linéaires définies comme :

$$P_{s,n}^+(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{s,nnn} E_n^-(\omega) E_n^-(\omega) \quad (3.2)$$

$$P_{s,t}^+(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{s,ttn} E_t^-(\omega) E_n^-(\omega) \quad (3.3)$$

Ces polarisations engendrent des courants non-linéaires de surface, que l'on définit comme :

$$\vec{j}_s = \frac{\partial \vec{P}_s}{\partial t} \quad (3.4)$$

A noter que, contrairement au cas linéaire, ces courants peuvent être perpendiculaires à la surface de la nanostructure.

Origine non-locale dans le volume de la nanostructure

La seconde contribution, dite non-locale, est issue du volume de la particule métallique. Pour comprendre son origine, il est nécessaire de revisiter la dynamique des électrons libres du métal dans un modèle plus évolué que Drude et connu sous le nom de modèle hydrodynamique. Ce dernier traite le nuage électronique comme un fluide de charges [126] et dont l'expression mathématique est :

$$m \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = q \vec{E} + q \vec{v} \times \vec{B} - \frac{1}{N} \vec{\nabla} p \quad (3.5)$$

où \vec{v} , e et m sont la vitesse, la charge et la masse des électrons, n représente la densité électronique, p le terme de "pression quantique", tandis que \vec{E} et \vec{B} sont les champs électrique et magnétique locaux. Dans cette équation, deux termes vont particulièrement nous intéresser pour comprendre l'origine de la contribution non-locale, l'accélération convective $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ et la force de Lorentz $q \vec{E} + q \vec{v} \times \vec{B}$.

La force de Lorentz est la force subie par l'électron dans un champ électromagnétique. Le premier terme, $q \vec{E}$, entraîne l'oscillation de la particule chargée suivant la direction du champ électrique à une pulsation ω (trajectoire représentée par la double flèche en rouge sur la figure 3.2). Ce terme, largement dominant, est habituellement le seul considéré pour expliquer les processus d'optique linéaire. Cependant, bien que l'amplitude du champ magnétique soit très inférieure à celle du champ électrique, sa contribution est non négligeable lorsque l'on s'intéresse à des processus d'optique non-linéaire. En effet, la composante magnétique (représentée par la double flèche bleue) a pour conséquence de légèrement dévier la trajectoire de l'électron (trajectoire noire) engendrant l'apparition d'un dipôle oscillant au double de la fréquence fondamentale, $\vec{p}(2\omega)$.

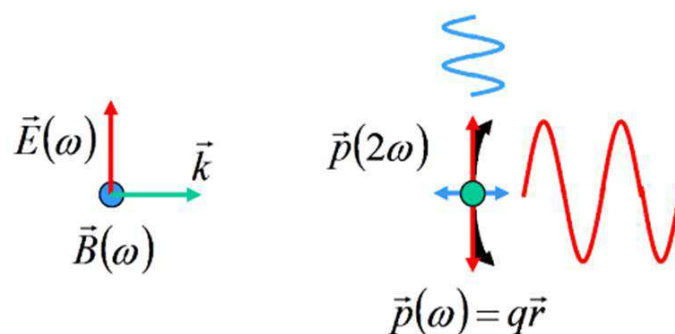


FIGURE 3.2 – Schéma illustrant la génération de photons issus de la contribution volumique.

L'accélération convective est quant à elle non-linéaire par nature et mène également à une contribution oscillant à la fréquence harmonique.

Ces deux contributions non-linéaires volumiques peuvent être mathématiquement combinées afin de définir une polarisation non-linéaire non-locale, notée \vec{P}_b (pour *bulk*) et définie comme :

$$\vec{P}_b(\vec{r}, 2\omega) = \beta \vec{E}(\vec{r}, \omega) [\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega)] + \gamma_b \vec{\nabla} \cdot [\vec{E}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega)] + \delta' [\vec{E}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{\nabla}] \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (3.6)$$

où β , γ_b et δ' sont des paramètres du matériau. Pour un matériau homogène et isotrope, le premier terme de l'équation (3.6) peut être négligé du fait que la divergence du champ électrique $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega)$ est nulle. De plus, en accord avec la référence [124], la valeur du coefficient δ' est directement reliée aux pertes Joule dans le métal et est très faible comparée à celle de γ_b qui combine l'accélération convective et le terme $q\vec{v} \times B$. La contribution de ce terme $\delta' [\vec{E}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{\nabla}] \vec{E}(\vec{r}, \omega)$ au vecteur polarisation volumique peut alors être négligée.

Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons donc la contribution volumique comme exclusivement issue du terme lié au paramètre γ_b , nommé susceptibilité volumique. Le vecteur polarisation peut alors être réécrit comme :

$$\vec{P}_b(\vec{r}, 2\omega) = \gamma_b \vec{\nabla} \cdot [\vec{E}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega)] \quad (3.7)$$

Numériquement, cette polarisation est estimée exclusivement dans le volume de la nanostructure étudiée. Le courant non-linéaire associé s'écrit :

$$\vec{j}_b = \frac{\partial \vec{P}_b}{\partial t} \quad (3.8)$$

Paramètres de Rudnick et Stern

Définir l'origine de la génération de second harmonique revient à évaluer le poids des différentes contributions dans le processus non-linéaire. C'est dans cette optique que plusieurs études théoriques et expérimentales ont été menées dans les années 70/80. Parmi elles, une étude théorique conduite par Sipe *et al.* [123] et basée sur un modèle hydrodynamique analytique a permis de montrer que les paramètres $\chi_{s,nnn}$, $\chi_{s,ttn}$ et γ_b sont liés entre eux par des paramètres adimensionnels appelés paramètres de Rudnick et Stern [127] : a, b et d (paramètres ensuite repris dans des modèles plus avancés [128]). Trois relations sont ainsi définies :

$$\chi_{nnn} = -\frac{a}{4} [\epsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\epsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.9)$$

$$\chi_{ttn} = -\frac{b}{2} [\epsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\epsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.10)$$

$$\gamma_{bulk} = -\frac{d}{8} [\epsilon_r(\omega) - 1] \frac{e\epsilon_0}{m\omega^2} \quad (3.11)$$

Dans le cas du modèle hydrodynamique, les paramètres de Rudnick et Stern se réduisent à : $a = 1$, $b = -1$ et $d = 1$.

1.2 Evaluer le poids des contributions

Séparabilité des contributions

Pour pouvoir mesurer expérimentalement les coefficients de Rudnick et Stern, il est nécessaire de pouvoir évaluer indépendamment les différentes contributions. Cette question de séparabilité des contributions a notamment été soulevée par Sipe *et al.* [129]. Dans cet article, publié en 1987, les auteurs ont montré que la polarisation non-locale liée au volume de la particule peut se réécrire comme un terme de surface effectif. La composante normale de la polarisation à l'harmonique s'écrit alors :

$$P_{eff,n}(2\omega) = \chi_{s,ntt} E_t(\omega) E_t(\omega) + \chi_{s,nnn} E_n(\omega) E_n(\omega) + \frac{\gamma_b}{\epsilon(2\omega)} E(\omega) E(\omega) \quad (3.12)$$

L'équation (3.12) peut être réécrite comme :

$$P_{eff,n}(2\omega) = [\chi_{s,nnn} - \chi_{s,ntt}] E_n(\omega) E_n(\omega) + [\chi_{s,ntt} + \frac{\gamma_b}{\epsilon(2\omega)}] E(\omega) E(\omega) \quad (3.13)$$

Ceci indique que les quantités $[\chi_{s,nnn} - \chi_{s,ntt}]$ et $[\chi_{s,ntt} + \frac{\gamma_b}{\epsilon(2\omega)}]$ ne sont pas liées aux mêmes composantes du champ électrique et donc sont séparables. Cette équation implique cependant que le terme volumique γ_b ne peut a priori pas être mesuré indépendamment du terme surfacique $\chi_{s,ntt}$. Néanmoins, comme nous l'avons mentionné précédemment, la valeur de $\chi_{s,ntt}$ est négligeable, ce qui permet l'évaluation directe de la contribution non-locale γ_b .

État de l'art : Évaluation expérimentale des contributions non-linéaires dans les métaux

Dans la littérature, peu de publications portent sur l'évaluation quantitative du poids des contributions dans le processus de SHG. Ce point, pourtant essentiel pour comprendre les mécanismes physiques à l'origine de ce processus non-linéaire et estimer correctement l'intensité et la répartition du signal non-linéaire dans une nanostructure donnée est toujours en débat. Les paramètres de Rudnick et Stern ont tout de même été évalués expérimentalement pour des couches minces métalliques. Wang *et al.* ont ainsi défini en 2009 les paramètres pour une couche mince en or [124], tandis que l'article publié par Teplin *et al.* reporte les valeurs pour l'aluminium [130]. Nous reviendrons sur ces études dans la suite de ce chapitre.

Dans le cas des nanoparticules métalliques, l'hypothèse généralement faite consiste à négliger la contribution non-locale issue du volume de la nanostructure pour privilégier les sources non-linéaires surfaciques. Cette hypothèse, bien que communément admise, n'a pour autant jamais été appuyée par des mesures expérimentales. Bien au contraire, Zeng *et al.* [131] ont montré en 2009 à l'aide de simulations numériques que les courants non-locaux du volume représentent une source capitale de non-linéarité pour les métaux nobles. Cette assertion est soutenue par l'étude expérimentale réalisée par Bachelier *et al.* en 2010 [125] visant à étudier l'origine du signal de SHG de nanoparticules sphériques en or.

Dans cet article, il a notamment été montré que les contributions surfacique et volumique participent de manière équivalente à l'intensité SHG générée par ces nanostructures.

C'est en faisant suite à ces travaux que nous avons au cours de cette thèse apporté de nouvelles informations sur l'origine du signal de SHG en étudiant la réponse harmonique de nanostructures plasmoniques en or et en aluminium, grâce à la combinaison unique des mesures expérimentales et des simulations numériques.

Méthode expérimentale mise en place pour notre étude

Notre approche consiste ici à étudier la répartition spatiale du signal harmonique dans les nanostructures métalliques afin d'extraire des informations sur l'origine du processus. En effet, comme nous l'avons montré au début de ce chapitre, les polarisations non-linéaires liées à la surface et au volume de la nanostructure ne sont pas liées au champ électrique de la même manière. Si l'on compare les expressions (3.1) et (3.7), nous remarquons que la polarisation non-linéaire liée à la surface est proportionnelle au carré du champ électrique perpendiculaire à la surface tandis que celle générée par le volume est proportionnelle au gradient du champ au carré. En raison de la présence de ce gradient, les réponses surfacique et volumique peuvent, dans certaines configurations, générer des distributions spatiales du signal harmonique différentes, permettant en principe ainsi leur différenciation.

D'un point de vue technique, cette méthode requiert d'avoir accès à la répartition du signal SHG à l'échelle d'une nanostructure unique tant d'un point de vue expérimental que numérique. A l'aide de notre dispositif expérimental, détaillé au cours du chapitre précédent, nous allons donc réaliser des cartographies de l'intensité SHG en excitant une nanostructure avec un faisceau laser fortement focalisé, puis, nous les comparerons aux cartographies numériques calculées pour chacune des contributions.

2 Détermination de la contribution dominante de la SHG pour l'aluminium et l'or

2.1 Prépondérance de la contribution surfacique dans les nanoantennes en aluminium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'origine de la réponse harmonique de nanoantennes en aluminium.

La nanoantenne en aluminium, dont l'image SEM est présentée en figure 3.3, étudiée ici a été fabriquée à l'institut Néel par lithographie électronique (voir méthode de fabrication chapitre 2). La longueur, la largeur ainsi que l'épaisseur de cette nanostructure sont fixées respectivement à 425 nm, 100 nm et 35 nm.

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

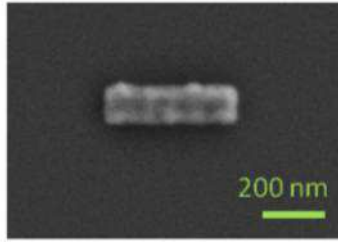


FIGURE 3.3 – Image SEM d'une nanoantenne en aluminium de 425 nm de long.

Les cartographies du signal de SHG obtenues sur la nanoantenne de 425 nm de long excitée à une longueur d'onde de 850 nm sont présentées dans la figure 3.4. Les cartographies expérimentales sont présentées dans la partie supérieure de la figure. Sur la partie intermédiaire de la figure, les cartographies calculées numériquement pour les contributions surfaciques $\chi_{s,nnn}$ (notées *Surf*) et volumiques (notées *Bulk*) sont mises en relation avec la cartographie expérimentale correspondante.

Comparaison qualitative

Dans un premier temps, en s'intéressant uniquement à la répartition spatiale du signal harmonique, plusieurs points importants peuvent être relevés.

Tout d'abord, dans la configuration des polarisations croisées (partie (b) de la figure 3.4), les simulations mettent en évidence la décorrélation spatiale attendue entre les deux contributions. En effet, pour la contribution surfacique, le signal de SHG se répartit en deux spots de même intensité aux deux extrémités de la nanoantenne, tandis qu'il se présente sous une forme annulaire lorsque la contribution volumique est considérée.

Ensuite, en comparant qualitativement ces deux cartographies numériques avec le résultat expérimental, un bon accord est trouvé entre la contribution surfacique et l'expérience. En effet, les deux spots aux extrémités de la nanoantenne sont bien retrouvés expérimentalement, contrairement au signal annulaire du volume qui n'est pas mesuré.

Lorsque l'on tourne la polarisation de détection de 90 degrés (partie (a) de la figure 3.4), la décorrélation spatiale est moins évidente, les trois cartographies présentant toutes un signal SHG localisé aux deux extrémités de la nanostructure. Cependant, une légère dissemblance est observée au centre de la nanoantenne, l'expérience et la contribution surfacique révélant une absence de signal harmonique dans cette zone contrairement à la contribution volumique.

Ces premières observations tendent donc à privilégier une origine locale due à la surface de la nanoantenne pour le processus de génération de second harmonique.

Afin de compléter ces observations, les profils d'intensité relevés selon les axes en pointillés verts ont été tracés pour chacune des cartographies dans la partie

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

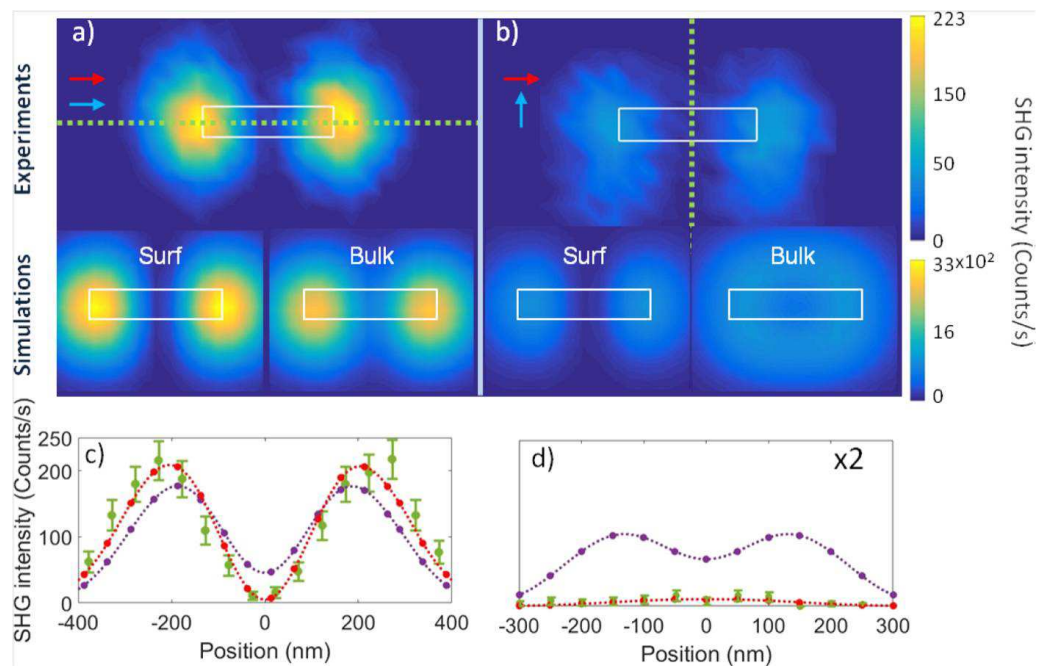


FIGURE 3.4 – Cartographies expérimentales (haut) et calculées (centre) du signal de SHG généré par une nanoantenne d'aluminium de 425 nm de long excitée à une longueur d'onde de 850 nm. Les intensités SHG sont exprimées en photons par seconde. Le signal SHG est mesuré pour une polarisation d'excitation parallèle à l'antenne (flèches rouges) et pour deux polarisations de détection orthogonales (flèches bleues). Les profils d'intensité, relevés selon l'axe vert pointillé, sont tracés pour chacune des cartographies (en vert l'expérience, en rouge la contribution surfacique et en violet la contribution volumique) dans la partie inférieure de la figure

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

inférieure de la figure 3.4 ((c) et (d)). Dans ces figures, les données représentées en vert correspondent aux valeurs expérimentales, en rouge à la contribution surfacique et en violet à la contribution volumique. Pour chacune de ces courbes, les données mesurées ou calculées sont symbolisées par des points, tandis que les traits pointillés sont un guide pour le regard. Pour les valeurs expérimentales, les barres d'erreurs ont également été ajoutées.

Nous allons commencer par nous intéresser à la configuration des polarisations parallèles (figure 3.4 (c)). Afin de pouvoir comparer l'expérience et la simulation, les intensités calculées ont été rééchelonnées de manière à faire coïncider le maximum d'intensité mesuré avec celui obtenu pour la contribution surfacique. Ce choix est justifié par les observations réalisées précédemment indiquant que la contribution surfacique semble jouer un rôle dominant dans le processus de SHG. Ces profils d'intensité mettent à nouveau en évidence un meilleur accord entre l'expérience et la contribution surfacique de par l'absence de signal au centre de la nanostructure et la largeur des spots SHG. En gardant le même facteur multiplicatif, les profils d'intensité pour la seconde polarisation de détection ont été tracés (figure 3.4 (d)). L'accord entre l'expérience et la contribution surfacique est toujours valable, confirmant nos premières observations, tandis que le signal harmonique lié aux effets de volume reste inobservé.

Bien que cette première comparaison fournisse des informations sur l'origine du processus non-linéaire, il est nécessaire de la compléter en procédant à une étude quantitative des intensités SHG générées.

Comparaison quantitative

Comme évoqué dans le chapitre précédent, la méthode de simulation numérique utilisée, permet d'estimer les intensités SHG pour chacune des contributions en photons émis par seconde et ainsi de procéder à des comparaisons quantitatives entre expériences et simulations.

On notera, tout d'abord, que les calculs numériques permettent de rendre compte du rapport d'intensité entre les deux polarisations de détection : un rapport de 2,5 est trouvé aussi bien pour l'expérience que pour la contribution de surface. De plus, en prenant en compte l'efficacité du montage expérimental (quelques pourcents, voir données du chapitre 2), les intensités SHG mesurées expérimentalement et calculées numériquement sont du même ordre de grandeur.

De manière plus remarquable, il est également possible de comparer les intensités générées par chacune des contributions afin de déterminer leur efficacité relative. Le modèle hydrodynamique, utilisé pour calculer les cartographies de la figure 3.4, ne tient compte d'aucune pondération entre les contributions. Les intensités SHG ainsi calculées sont quasiment identiques pour une polarisation de détection donnée. Or, nous avons vu dans le paragraphe précédent l'existence de paramètres de pondérations dit de Rudnick et Stern qui doivent être pris en

compte pour estimer correctement les intensités non-linéaires. Dans la publication de Teplin *et al.* [130], les paramètres de Rudnick et Stern pour un film fin d'aluminium ont été expérimentalement mesurés : $a=2,3\pm 0,72$ pour la composante $\chi_{s,nnn}$ et $d=0,018\pm 0,004$ pour la composante γ_b . La valeur du paramètre d implique que les courants non-linéaires induits par le volume sont environ 250 fois plus faibles que ceux générés par la surface. En appliquant ces coefficients aux intensités SHG calculées pour la nanoantenne de 425 nm de long, nous trouvons alors que la contribution volumique participe de manière négligeable (environ 1 photon par seconde pour la configuration des polarisations parallèles) à l'intensité mesurée expérimentalement, confortant les résultats de l'étude qualitative menée précédemment.

Afin d'être complet, nous avons également estimé l'intensité SHG pour la contribution surfacique liée à la composante $\chi_{s,ttn}$ dont la valeur du paramètre de Rudnick et Stern déterminée expérimentalement vaut $b=0,0146\pm 0,004$ [130]. L'intensité calculée pour cette contribution est alors de 0,1 photon par seconde, bien trop faible pour pouvoir être détectée par notre montage optique. De plus, ni le rapport d'intensité entre les deux polarisations de détection ni la répartition spatiale, notamment au centre de l'antenne, ne correspond aux résultats expérimentaux. Nous avons donc choisi d'écarter cette contribution pour expliquer l'origine du signal SHG.

En combinant des expériences de SHG sur particules uniques et des simulations numériques reproduisant au mieux la configuration expérimentale, notamment en prenant en compte la présence du substrat et la focalisation du faisceau laser, nous avons ainsi montré qu'il est possible de différencier les deux contributions et de déterminer leur importance dans le processus non-linéaire. Dans le cas des nanoantennes d'aluminium, la contribution surfacique liée à la composante $\chi_{s,nnn}$ du tenseur non-linéaire joue un rôle majeur dans la génération de photons harmoniques. Ce résultat semble donc corroborer les hypothèses habituellement faites sur la prépondérance de ce terme surfacique dans la génération des photons non-linéaires.

2.2 Prépondérance de la contribution volumique dans les nanoantennes en or

Afin de mieux comprendre le lien entre l'origine du signal de SHG et le métal utilisé, nous avons réalisé la même étude pour des nanoantennes en or.

Mise en évidence du signal SHG dans une nanoantenne en or

La première étape consiste à mettre en évidence la capacité des nanostructures en or à générer des photons harmoniques. La figure 3.5 présente donc le spectre obtenu en illuminant une nanoantenne en or avec un faisceau de longueur d'onde 850 nm et en scannant le monochromateur entre 400 et 650 nm (courbe en rouge). A titre de comparaison, la même courbe obtenue précédemment pour une

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

nanoantenne en aluminium (courbe en bleue) a été superposée à ce résultat. Un important signal est à nouveau observé à la longueur d'onde moitié, soit 425 nm, correspondant au processus de génération de second harmonique. Contrairement à l'aluminium, un signal très large spectralement et de plus faible intensité est également mesuré à partir de 500 nm pour l'or. Bien que l'origine de ce signal soit encore discutée, l'explication fréquemment utilisée pour justifier sa présence est le processus de photoluminescence à deux photons (TPL). Nous reviendrons plus en détails sur ce processus dans la suite de ce chapitre.

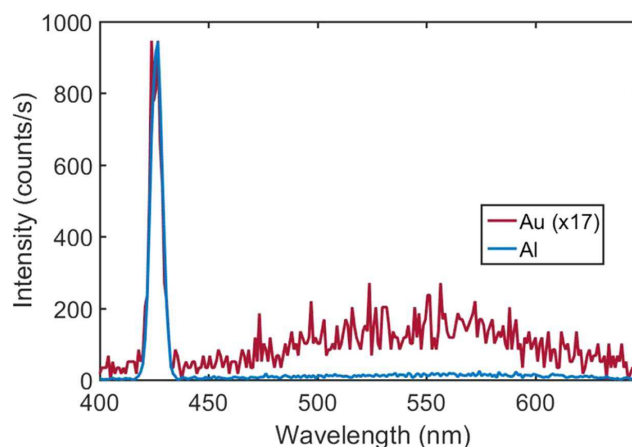


FIGURE 3.5 – Réponse spectrale d'une nanoantenne en or (courbe rouge) excitée à une longueur d'onde de 850 nm comparée à celle obtenue pour une nanoantenne en aluminium (courbe bleue). L'intensité, exprimée en photons détectés par seconde, a été pour l'or multipliée par un facteur 17 pour plus de clarté.

Comparaison des contributions de surface et de volume

La figure 3.6 montre les résultats obtenus pour un dimère en or composé de deux nanoantennes de 500 nm de long, 100 nm de large et 35 nm d'épaisseur, espacés d'une distance de 100 nm. Nous avons, au cours des expériences menées, observé que le seuil de dommage de l'or est plus faible que celui de l'aluminium, c'est pourquoi la puissance du laser incident a été fixée à $100 \mu\text{W}$. La longueur d'onde d'excitation choisie est de 940 nm afin de coïncider avec une résonance plasmonique et de ne pas être incommodé à la détection par les photons issus du processus de TPL.

Dans cette figure, la cartographie expérimentale de la SHG est mise en relation avec les calculs numériques effectués pour les contributions surfaciques $\chi_{s,nnn}$ et la contribution volumique γ_b (notée Bulk). Les polarisations d'excitation et de détection sont orientées selon l'axe principal de la nanostructure.

En terme de répartition spatiale de l'intensité SHG dans la nanoantenne, un bon accord est trouvé entre la cartographie expérimentale et les calculs prenant compte de la contribution volumique. En effet, dans les deux cas, quatre spots

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

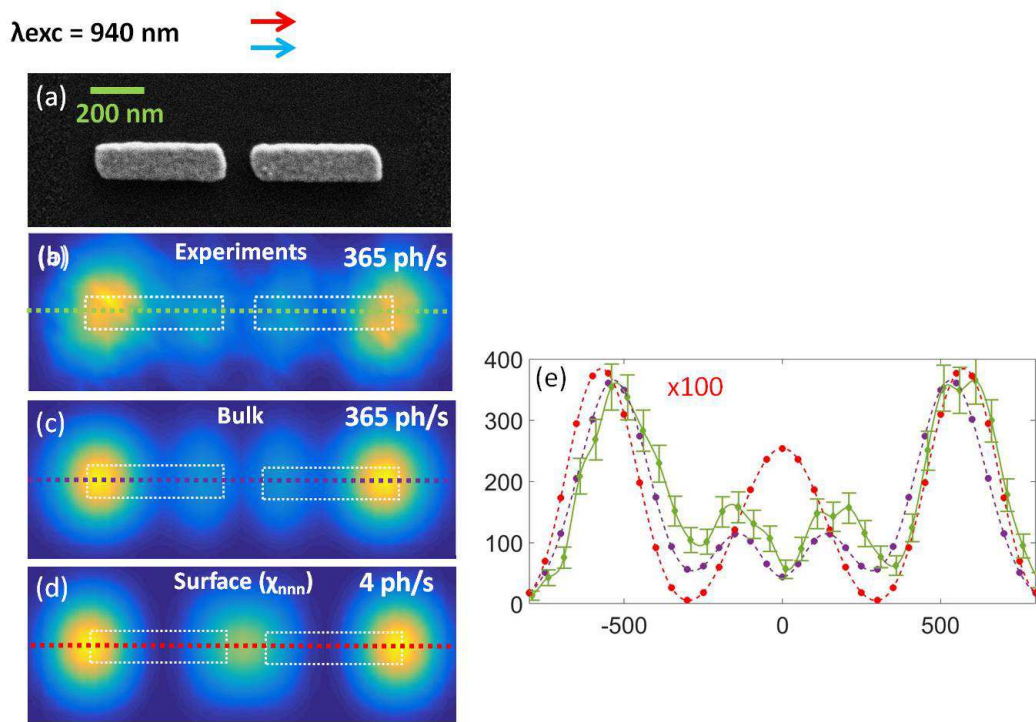


FIGURE 3.6 – Réponse SHG d’une nanostructure en or composée de deux antennes de 500 nm de long, 100 nm de large et 35 nm d’épaisseur, espacées de 100 nm et excitée à une longueur d’onde de 940 nm. A gauche, sont présentées, de haut en bas, (a) l’image SEM du dimère étudié, (b) la cartographie expérimentale du signal de SHG émis à 470 nm, les cartographies calculées pour les contributions (c) volumique (Bulk) et (d) χ_{nnn} surfacique . Les flèches rouge et bleue indiquent respectivement la polarisation d’excitation et de détection. A droite, (e) les profils d’intensité pour chacune des cartographies ont été tracés, en suivant le même code couleur que précédemment.

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

de SHG distincts sont révélés, deux principaux aux extrémités du dimère et deux autres secondaires au niveau du gap. L'intensité dans le gap de la nanoantenne, émanant de la contribution surfacique $\chi_{s,nnn}$, n'est quant à elle pas observée expérimentalement. Les profils d'intensité (partie droite de la figure 3.6), tracés pour chacune des cartographies selon les traits en pointillés, mettent en évidence ces observations. Les largeurs des spots de SHG aussi bien que le rapport d'intensité entre les spots principaux et secondaires mesurés expérimentalement concordent avec la contribution volumique. Les calculs numériques prenant en considération des nanoantennes dites "idéales", le léger écart observé entre l'expérience et la contribution volumique peut être expliqué par les légères différences morphologiques entre les deux nanostructures.

Pour aller plus loin, nous nous sommes intéressés une nouvelle fois aux efficacités des différentes contributions. La valeur numérique en haut à droite de chaque cartographie indique la valeur maximale de l'intensité SHG, exprimée en photons émis par seconde, mesurée ou calculée. Les intensités non-linéaires ont été rééchantillonnées de manière à faire coïncider le maximum d'intensité expérimentalement mesuré et celui émis par la contribution de volume. Les paramètres de Rudnick et Stern pondérant les contributions entre elles ont également été pris en compte pour estimer les différentes intensités non-linéaires.

Pour l'or, deux études majeures ont été menées afin de déterminer expérimentalement les paramètres de Rudnick et Stern. La première, menée par Wang *et al.* [124] et la seconde par Bachelier *et al.* [125]. Les valeurs de ces paramètres mesurées par ces deux études sont en accord : les rapports entre la contribution surfacique $\chi_{s,nnn}$ et la contribution de volume étant respectivement de 0,15 et 0,2. Dans la suite de notre étude, nous avons fait le choix d'utiliser les valeurs mesurées par Bachelier *et al.*, soit : $|a| = 0.5$, $|b| = 0.1$ et $|d| = 1$. En appliquant ce facteur de pondération aux intensités SHG calculées à partir du modèle hydrodynamique, nous observons aisément que la contribution surfacique $\chi_{s,nnn}$ joue un rôle mineur dans le processus de SHG. En effet, dans le cas des nanoantennes en or, elle ne contribue qu'à hauteur de 4 photons par seconde, soit 90 fois moins que la contribution non-locale liée au volume.

Au vu de la répartition spatiale du signal de SHG mais surtout de la prééminence de l'intensité non-linéaire générée par la contribution volumique, le rôle important joué par cette contribution dans le processus optique est évident.

Comme évoqué dans la deuxième partie de ce chapitre, ce résultat va à l'encontre de ce qui est communément admis par la communauté scientifique s'intéressant au processus de SHG dans l'or. En règle générale, seule la contribution surfacique $\chi_{s,nnn}$ est prise en compte pour estimer l'intensité SHG dans les nanostructures en or, le volume étant considéré comme négligeable. Nous avons montré ici que la contribution volumique peut être majoritaire et générer des cartographies différentes de celles liées à la contribution $\chi_{s,nnn}$. Plus généralement, il est nécessaire de considérer toutes les contributions pour calculer correctement les intensités SHG, les champs générés pouvant interférer constructivement ou destructivement.

2.3 Les nanoprismes en or

Le métal utilisé a donc indéniablement une influence sur l'origine du processus de SHG. Pour aller plus loin dans la compréhension de ces mécanismes, nous avons réitéré ces expériences de SHG dans des nanoprismes en or afin de déterminer si la géométrie de la nanostructure plasmonique joue elle aussi un rôle dans l'origine du processus non-linéaire.

Caractérisation des nanoprismes étudiés

Les nanoprismes ont été synthétisés chimiquement au laboratoire CEMES de Toulouse dans l'équipe d'Erik Dujardin. L'échantillon fourni se compose d'une grande quantité de nanostructures déposées sur un substrat de verre adapté au dispositif expérimental. En couplant des mesures réalisées au SEM et à l'AFM, plusieurs nanoprismes convenant aux mesures SHG ont été identifiés. Les critères de sélection des nanoprismes sont : une longueur de côté comprise entre 500 et 900 nm, des petits rayons de courbure aux apex (environ 25 nm) et une bonne équilateralité. Ainsi, les réponses SHG de trois nanoprismes (prismes A, B et C), dont les images AFM sont présentées en figure 3.7, ont été étudiées. Sous chaque images AFM, les valeurs mesurées de la longueur des côtés, de l'épaisseur et du rayon de courbure, pour chaque prisme sont indiquées.

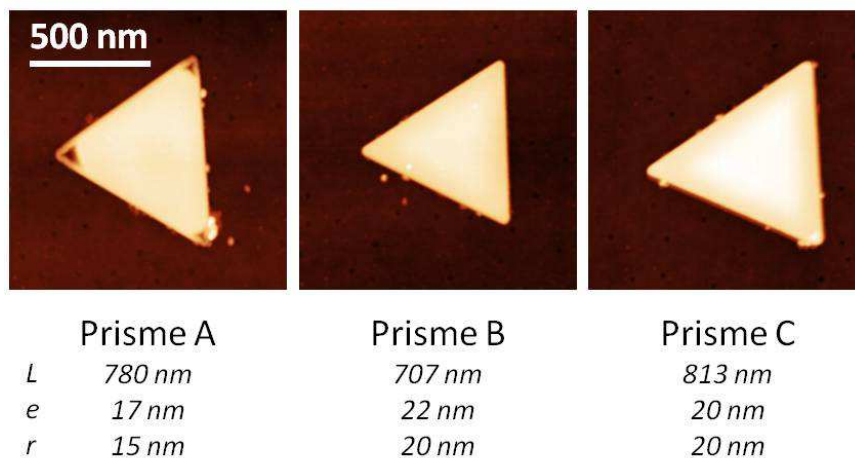


FIGURE 3.7 – Images AFM des trois nanoprismes en or étudiés. En dessous de chaque image sont indiquées la taille moyenne du côté, notée L , l'épaisseur, notée e , et le rayon de courbure, noté r , du nanoprisme.

Origine de la réponse harmonique

Comme précédemment, pour l'étude des nanoantennes plasmoniques, des cartographies de la réponse harmonique des nanoprismes ont été réalisées et comparées aux simulations numériques afin d'identifier l'origine de ce signal. Tant d'un point de vue expérimental que numérique, les cartographies SHG ont été réalisées

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

pour les trois nanoprismes, pour les deux polarisations d'excitation et de détection et pour six longueurs d'onde d'excitation différentes comprises entre 850 nm et 1000 nm. Seuls les résultats les plus remarquables seront présentés dans cette partie.

Un bon accord qualitatif

Bien que la majorité des cartographies numériques donne des résultats équivalents en terme de distribution du signal SHG pour les deux contributions, deux configurations intéressantes, présentées en figure 3.8, ont été relevées. La première, partie gauche de la figure 3.8, concerne le prisme A excité à une longueur d'onde de 910 nm tandis que la seconde, partie droite de la figure 3.7, correspond à des mesures effectuées sur le prisme B à une longueur d'onde incidente de 850 nm. Pour les deux prismes, la polarisation linéaire d'excitation est alignée selon l'axe x et les deux polarisations de détection orthogonales sont considérées.

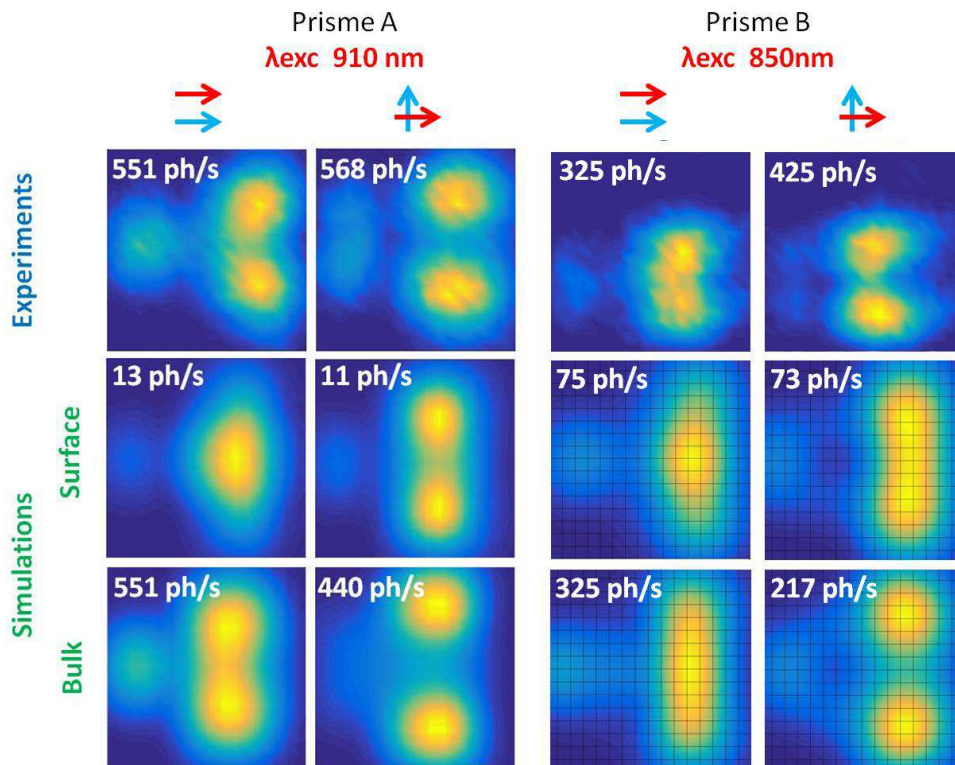


FIGURE 3.8 – Cartographies du signal SHG de nanoprimes en or. Sur cette figure sont comparés les résultats expérimentaux (partie supérieure) et les résultats numériques pour la contribution surfacique $\chi_{s,nnn}$ (partie intermédiaire) et volumique (partie inférieure) pour deux nanoprismes différents : prisme A à droite et prisme B à gauche. Les polarisations d'excitation (flèches rouges), de détection (flèches vertes), ainsi que les longueurs d'onde d'excitation sont indiquées en haut de la figure.

Pour le prisme A, lorsque les polarisations d'excitation et de détection sont

alignées, le signal de SHG se distribue en trois spots : deux principaux sur le côté droit du prisme et un secondaire à l'apex opposé. Une comparaison qualitative avec les simulations montre un bon accord avec la contribution volumique. La contribution surfacique, ne générant qu'un unique spot sur le côté droit du prisme ne reproduit pas le résultat expérimental. En tournant la polarisation de détection de 90 degrés, expérimentalement, nous observons que les deux spots principaux s'écartent et que le spot secondaire s'élargit légèrement. Encore une fois, ce comportement est également observé pour la contribution volumique.

Les résultats expérimentaux obtenus sur le prisme B présentent également un meilleur accord avec la contribution volumique, particulièrement dans la configuration des polarisations croisées. En effet, la cartographie expérimentale dans cette configuration présente deux spots distincts sur le côté droit du prisme comme pour la contribution volumique.

Ce bon accord entre expérience et contribution volumique trouve cependant sa limite lorsque l'on compare quantitativement les différentes contributions.

Des désaccords d'un point de vue quantitatif

Cette prépondérance de la contribution volumique sur le contribution surfacique est également retrouvée dans les intensités non-linéaires générées par les deux contributions. En haut à droite de chaque cartographie, l'intensité SHG maximale relevée sur chaque cartographie est indiquée. Pour plus de lisibilité, les intensités des cartographies numériques ont encore une fois été rééchelonnées afin de faire correspondre l'intensité maximale mesurée pour une polarisation de détection selon l'axe x et celle obtenue pour la contribution volumique dans la même configuration. Ce facteur multiplicatif a ensuite été appliqué aux autres cartographies numériques. De plus, les paramètres de Rudnick et Stern, déjà définis dans l'étude des nanoantennes en or, ont été appliqués aux intensités calculées par le modèle hydrodynamique. En terme d'intensité non-linéaire, nous observons alors que la contribution volumique domine la contribution surfacique environ d'un facteur 40 pour le prisme A et 4 pour le prisme B.

D'un point de vue général, cette prépondérance est observée pour tous les prismes et toutes les configurations considérées, de manière plus ou moins prononcée.

Cependant, lorsque l'on compare les rapports d'intensité entre les deux polarisations de détection, d'importants désaccords sont observés. Cela est par exemple le cas pour le prisme B (figure 3.8). Expérimentalement le rapport d'intensité entre les deux polarisations de détection est de 0,76, à comparer avec 1,50 pour la contribution de volume et 1,04 pour la contribution surfacique.

D'autres incohérences ont été relevées en comparant les cartographies expérimentales et volumiques obtenues pour un même prisme à différentes longueurs d'onde d'excitation. Pour donner un exemple, les résultats pour le prisme A illuminé à des longueurs d'onde comprises entre 880 et 1000 nm sont présentés dans

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

la figure 3.9. Dans cette figure, les cartographies SHG expérimentales, notées *experiments*, et calculées pour la contribution volumique, notées *bulk*, sont comparées pour les deux polarisations de détection.

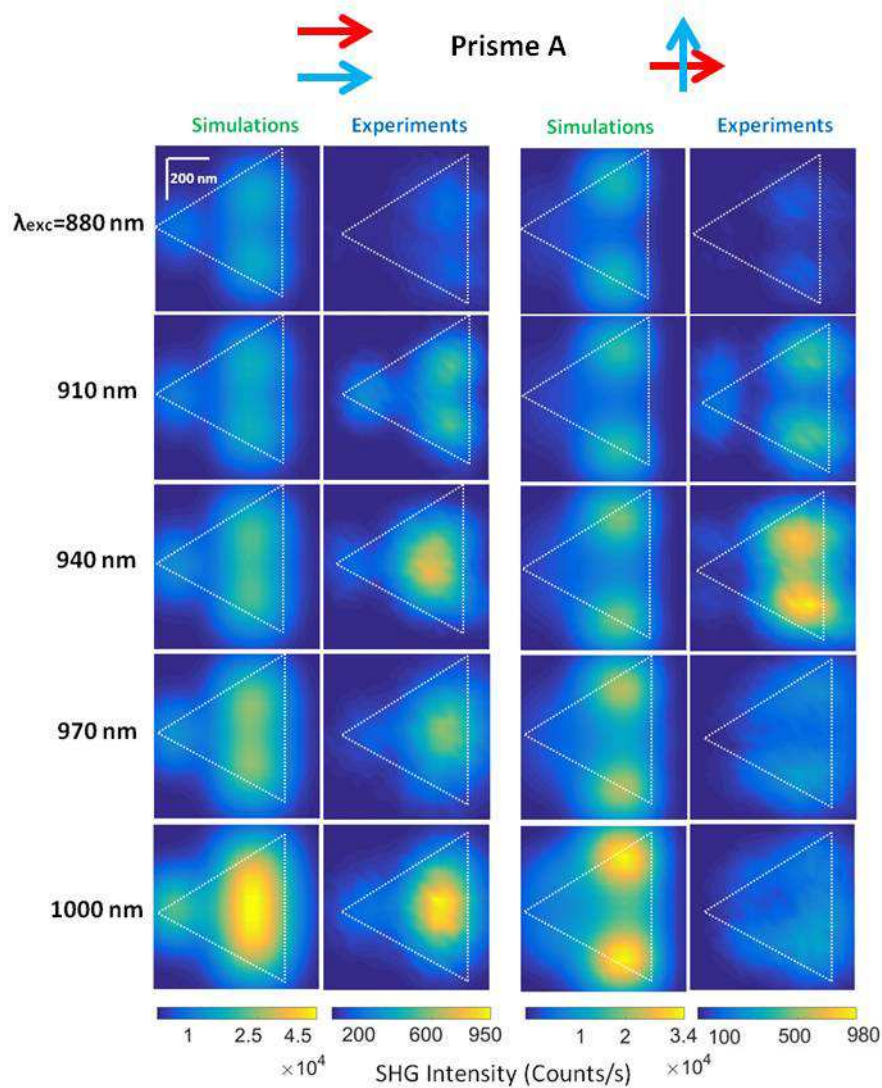


FIGURE 3.9 – Cartographies SHG pour le prisme A obtenues pour des longueurs d’onde d’excitation comprises entre 880 nm et 1000 nm et pour une polarisation d’excitation alignée selon l’axe x (flèches rouges) et deux polarisations de détection orthogonales (flèches bleues). Les cartographies expérimentales sont ici comparées à celles calculées pour la contribution volumique.

En terme de répartition spatiale, un bon accord est trouvé, notamment pour la configuration des polarisations parallèles. En effet, que ce soit numériquement ou expérimentalement, les cartographies présentent bien deux spots distincts sur le côté droit du prisme pour des longueurs d’onde inférieures à 910 nm puis un unique spot lorsque la longueur d’onde d’excitation augmente. Cependant, en terme d’intensité SHG générée en fonction de la longueur d’onde

2. DÉTERMINATION DE LA CONTRIBUTION DOMINANTE DE LA SHG POUR L'ALUMINIUM ET L'OR

d'excitation, un désaccord est noté. Ceci est d'autant plus clair pour la configuration des polarisations croisées. Expérimentalement, un maximum d'intensité est nettement observé pour une longueur d'onde d'excitation de 940 nm tandis que la simulation présente un signal SHG plus important pour une longueur d'onde de 1000 nm. Le prisme A a été pris en exemple ici, mais ce désaccord a été relevé pour les trois prismes. De plus, les variations d'intensités pour la contribution surfacique en fonction de la longueur d'onde d'excitation ne permettent pas non plus de reproduire l'expérience.

Pour finir, les simulations numériques n'ont pas permis d'expliquer les cartographies expérimentales obtenues avec une polarisation d'excitation alignée selon l'axe y . Dans la figure 3.10, l'exemple du prisme C excité à une longueur d'onde de 940 nm est montré. Expérimentalement, la cartographie révèle un spot principal à l'apex gauche de la nanostructure et trois spots secondaires sur la droite. Ni la surface, ni le volume, ne permet d'expliquer une telle distribution du signal harmonique.

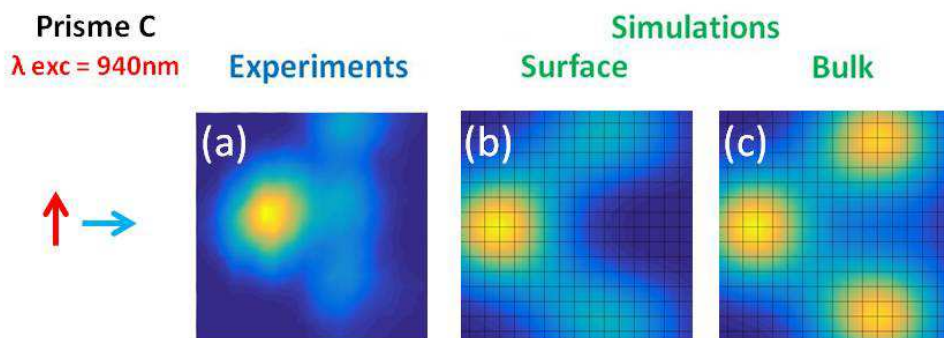


FIGURE 3.10 – Cartographies SHG du prisme C excité à une longueur d'onde de 940 nm et pour des polarisations d'excitation (flèche rouge) et de détection (flèche bleue) croisées : (a) mesure expérimentale, (b) et (c) résultats du calcul numérique pour la contribution surfacique et volumique respectivement.

Comprendre ce désaccord

Afin de tenter d'expliquer ce désaccord entre simulations et expériences, plusieurs pistes ont été explorées. D'un point de vue expérimental, les mesures ont été reprises pour confirmation, et une bonne reproductibilité des résultats a été obtenue. Numériquement, nous avons également tenté de jouer sur plusieurs paramètres.

Tout d'abord, pour les cas où les cartographies expérimentales et numériques ne montrent aucun accord du point de vue de la distribution du signal harmonique, comme celle présentée en figure 3.10, nous avons tenté de sommer les différentes contributions tout en essayant d'ajuster les paramètres de Rudnick et Stern. Cette étude n'a pas permis de reproduire les cartographies expérimentales.

Puis, les valeurs de la constante diélectrique de l'or ont été modifiées. Initialement fixées selon les valeurs mesurées par Palik [37], elles ont été remplacées

par celles déterminées par Johnson et Christy [34]. Aucune différence majeure sur la répartition du signal SHG ou les rapports d'intensité entre les polarisations de détection n'a cependant été relevée.

Ensuite, l'idée a été de prendre en compte une lame retard dans les simulations, l'introduction d'une lame retard pouvant décrire une éventuelle inclinaison de la lame demi-onde utilisée dans le dispositif expérimental pour faire varier la polarisation d'excitation. Numériquement, l'introduction de cette lame retard a eu pour unique effet de dissymétriser les cartographies SHG, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Une autre piste explorée est celle d'une éventuelle erreur sur l'indice de l'huile présente entre l'objectif à immersion et l'échantillon. Pour cela, l'indice de l'huile initialement variable en fonction de la longueur d'onde a été fixé à une constante. Encore une fois, cette modification n'a engendré aucun changement majeur au niveau de la distribution du signal et les différences observées en terme d'intensité ne permettent pas d'expliquer davantage les mesures expérimentales.

Pour finir, le dernier point a été de jouer sur les rayons de courbure aux apex des nanoprisms, mais encore une fois les calculs numériques ont échoué à reproduire l'expérience.

Cependant, il est tout de même important de souligner que le travail réalisé sur les simulations numériques est d'autant plus important que le temps de calcul pour une cartographie SHG et pour un nanoprisme donné est d'environ une semaine.

Une piste importante que nous n'avons pas eu le temps d'explorer, mais qui pourrait expliquer ce mauvais accord entre expérience et simulation est la cristallinité de la nanostructure. En effet, les nanoantennes étudiées dans ce chapitre ont été fabriquées par lithographie électronique. La technique d'évaporation de l'or intervenant lors de cette technique de fabrication ne permet pas de conserver la cristallinité du métal contrairement à la synthèse de nanostructures par voie chimique. Afin de mieux comprendre le lien entre la cristallinité et la réponse non-linéaire des nanostructures plasmoniques, une stratégie intéressante serait alors de fabriquer des nanoprisms par lithographie électronique et de comparer leur réponse avec ceux conçus chimiquement.

3 Comparaison entre la SHG et la TPL

Pour aller un peu plus loin dans la compréhension des processus d'optique non-linéaire intervenant dans l'or, nous avons également étudié le processus TPL. Nous allons brièvement discuter de l'origine de ce processus avant de comparer sa distribution spatiale à celle de la SHG dans les nanoprisms.

3.1 Le processus de TPL

Dans l'or, les mesures de SHG dans le spectre visible sont souvent entravées par l'existence d'un autre signal non-linéaire apparaissant dès 500 nm [132, 133, 134, 135, 136]. Ce signal a notamment été mis en avant dans ce manuscrit en mesurant

la réponse spectrale d'une nanoantenne en or (voir figure 3.5). L'origine de ce signal, très large spectralement, est encore mal connue, bien qu'il soit généralement expliqué par les transitions interbandes de l'or [137]. En effet, comme montré sur le schéma de la figure 3.11, la génération d'un photon dans le spectre visible peut résulter de l'absorption de deux photons de plus basses énergies. Il s'agit donc également d'un processus non-linéaire du second ordre, mais, à la différence du processus de SHG, la présence de niveaux réels rend le processus incohérent et non-instantané. Le nom donné à ce processus est alors photoluminescence à deux photons (abrégé TPL). Cependant, dans une récente publication [138], il a été montré que l'origine de ce signal dans des nano-batônnets en or peut être expliquée par l'apparition de mécanismes de luminescence multiphotonique ou par le rayonnement d'un gaz d'électrons chauds, ce qui ouvre de nombreuses possibilités qui dépassent le cadre de cette thèse.

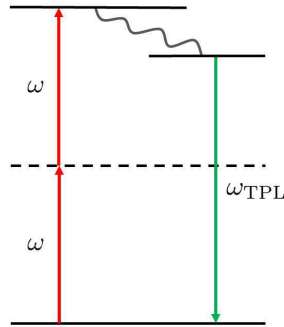


FIGURE 3.11 – Schéma du processus de TPL.

3.2 Décorrélation spatiale entre la SHG et la TPL

Comme évoqué précédemment, une différence majeure entre ces deux mécanismes est que le processus de SHG est cohérent là où la TPL ne l'est pas. On peut donc s'attendre à une décorrélation spatiale en raison d'interférences destructives ou constructives pour la SHG, contrairement au cas de la TPL. Dans le but de révéler la distribution spatiale des signaux de TPL et de SHG et ainsi pouvoir étudier le lien entre ces deux processus non-linéaires, nous avons réalisé des cartographies de ces deux signaux dans un nanoprisme en or. Les résultats sont présentés en figure 3.12.

La figure 3.12 est présentée de sorte à pouvoir comparer la distribution spatiale des deux processus pour une même longueur d'onde de détection (encadré rouge) ou pour une même longueur d'onde d'excitation (encadré vert). L'idée est alors de faire intervenir le même mode plasmon à l'excitation ou à l'émission pour pouvoir comparer les distributions spatiales des signaux.

Dans les deux cas, nous observons que les cartographies du signal de SHG montre un unique spot sur le côté droit du nanoprisme, tandis que la cartographie liée au signal de TPL révèle que ce signal est réparti selon deux spots distincts à ce

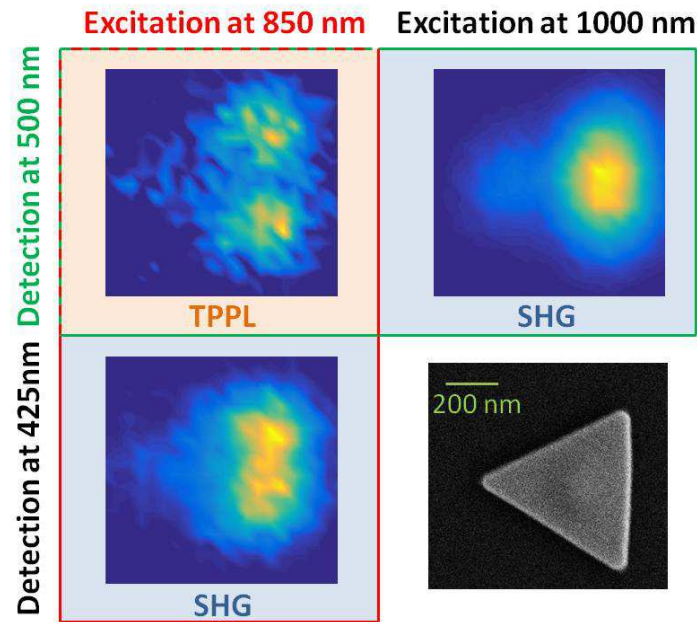


FIGURE 3.12 – Cartographies des signaux de (a) TPPL excité à une longueur d’onde de 850 nm et détecté à 500 nm, (b) SHG excité à 1000 nm et détecté à 500 nm et (c) SHG excité à 850 nm et détecté à 425 nm. L’image SEM du nanoprisme étudié est présenté en (d), il s’agit du nanoprisme A dont les dimensions ont été présentées précédemment.

même endroit. Ces mesures mettent en évidence la décorrélation spatiale existant entre les deux processus non-linéaires dans les nanoprismes en or. Ce résultat était attendu et peut largement être expliqué par les natures cohérente et incohérente de ces deux processus qui, non-soumis au même règle d’annulation locale des courants générés, ne sont pas susceptibles de présenter la même distribution spatiale en champ lointain. Si la TPPL a largement été utilisée pour "imager" les modes plasmoniques (l’émission est localement exaltée par le plasmon), les cartographies de SHG sont plus délicates à manipuler puisqu’elles présentent un maximum dans une zone où la TPPL est minimale.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons apporté de nouveaux éléments sur l’origine du processus de SHG dans les nanostructures métalliques afin de mieux comprendre son origine. Pour cela, nous avons mené des études expérimentales et théoriques sur différentes nanostructures plasmoniques : les nanoantennes en aluminium, les dimères et les nanoprismes en or.

Contrairement à ce qui est communément admis, nous avons montré que la contribution volumique, généralement négligée, peut jouer un rôle important, voir largement prépondérant, dans le processus de conversion de fréquence, notamment pour l’or. De ce fait, tenir compte de cette contribution pour estimer numérique-

ment l'intensité SHG générée par les nanostructures métalliques est absolument nécessaire.

Pour aller plus loin, il serait désormais intéressant de mener des expériences afin de comprendre le lien entre l'origine du processus de SHG et les dimensions, la géométrie de la structure ou encore le mode plasmon excité. Un autre point intéressant serait d'étudier l'origine du processus en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif. En effet, dans le cas d'un faisceau fortement focalisé, comme le nôtre, les gradients de champ dans la particule sont a priori plus importants que pour une excitation moins locale. Nous pourrions donc nous attendre à modifier l'importance des mécanismes à l'origine du signal de SHG en modifiant les conditions d'excitation de la nanostructure.

Notre étude de la réponse non-linéaire dans les métaux, nous avons de plus réalisé des cartographies des processus de SHG et de TPL dans des nanoprisms en or, afin de mettre en évidence la décorrélation spatiale existant entre ces deux processus non-linéaires du second ordre, liée à leur caractère cohérent/incohérent respectivement.

En conclusion, ce travail ouvre de nouvelles perspectives sur l'étude des mécanismes à l'origine du processus de SHG dans les métaux. Au vu de l'engouement porté aux nanostructures plasmoniques, comprendre les mécanismes physiques à l'origine du processus de SHG semble primordial afin d'estimer correctement l'intensité et la répartition du signal SHG dans les nanostructures métalliques.

4. CONCLUSION

Chapitre 4

Réalisation de structures hybrides pour exalter la SHG

Sommaire

1	Optimisation de la structure plasmonique : régime de double résonance	90
1.1	Mise en évidence de la double résonance dans les nanoantennes en aluminium	91
1.2	Condition d'accord des modes	93
1.3	Impact sur le signal de SHG	95
2	Etude des nanocristaux non-linéaires pour la SHG	96
2.1	Présentation et fabrication des nanocristaux de $La(IO_3)_3$	97
2.2	Réponse SHG des nanocristaux de $La(IO_3)_3$	99
3	Mise en place du microscope optique en champ proche	103
3.1	Principe de la microscopie en champ proche	104
3.2	Fabrication des pointes optiques	104
3.3	Intégration du SNOM à notre dispositif expérimental	110
3.4	Vers l'élaboration de structures hybrides en champ proche	112
3.5	Développement de pointes nanostructurées	117
4	Conclusion	119

Comme nous l'avons évoqué au cours du premier chapitre, pour aller plus loin dans la réalisation de structures plasmoniques efficaces pour le processus de SHG, une idée est de réaliser des structures hybrides métal/diélectrique. Le but est ici de profiter des résonances plasmoniques supportées par le métal pour optimiser la conversion de fréquence dans un milieu fortement non-linéaire. Pour cela, une solution est de placer un nanocristal non-linéaire dans une zone de forte exaltation du champ électrique, comme le gap d'un dimère métallique.

Comme le montre les simulations numériques présentées en figure 4.1, les facteurs d'exaltation attendus pour ce type de structure sur le signal de SHG sont significatifs. Ici, les calculs numériques montrent, par exemple, que le signal SHG émis par une structure hybride composée d'un nanocristal de KTP de 80 nm de

1. OPTIMISATION DE LA STRUCTURE PLASMONIQUE : RÉGIME DE DOUBLE RÉSONANCE

diamètre positionné dans le gap d'un dimère en aluminium de 225 nm de long est deux ordres de grandeur supérieur à celui généré par le cristal ou l'antenne seule.

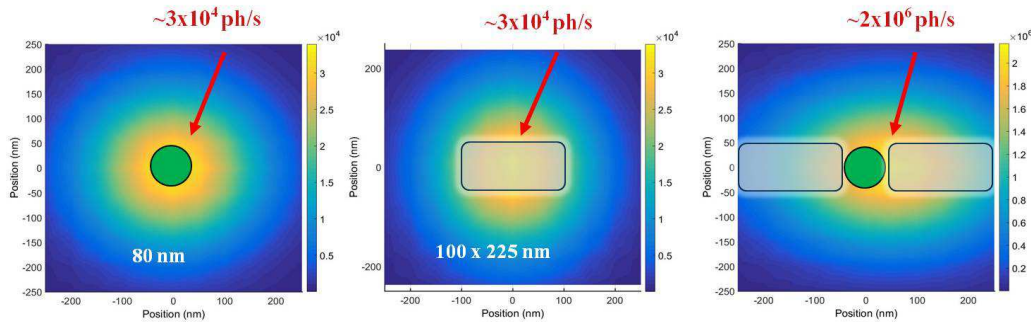


FIGURE 4.1 – Intensité SHG calculée numériquement dans le cas : d'un nanocristal de KTP isolé de 80 nm de diamètre (a), d'une nanoantenne monomère en aluminium de 225 nm de long (b) et d'une structure hybride composée du nanocristal et de deux antennes en aluminium (c).

Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre, dans la littérature, les mesures expérimentales n'ont pas permis de démontrer l'efficacité de ce type de structures hybrides pour le processus de SHG : en cause, l'efficacité de conversion du milieu non-linéaire, l'orientation du cristal ou encore le choix de la structure métallique.

Afin de réussir à élaborer une structure hybride efficace, il est en effet nécessaire :

- 1) d'optimiser la nanostructure métallique, en concevant une nanostructure exaltant fortement le champ électrique local
- 2) d'optimiser le choix du milieu non-linéaire composant le nanocristal, en sélectionnant un matériau possédant une forte non-linéarité et en maîtrisant sa méthode de fabrication
- 3) de développer une méthode de fabrication pour coupler le nanocristal à la structure métallique en maîtrisant au mieux leur orientation et leur distance.

Ces trois points, traités au cours de cette thèse, vont être successivement discutés dans ce chapitre.

1 Optimisation de la structure plasmonique : régime de double résonance

La première étape consiste donc à élaborer une structure métallique exaltant fortement le champ électrique fondamental et radiant efficacement le signal de SHG en champ lointain.

Comme nous l'avons préalablement évoqué dans le premier chapitre, une stratégie pour exalter le processus de SHG est de réaliser une structure doublement réso-

nante, c'est-à-dire possédant une résonance à la longueur d'onde fondamentale et une seconde à la longueur d'onde harmonique.

L'étude du processus d'optique non-linéaire dans le spectre visible limite fortement le choix du métal pouvant être utilisé pour réaliser ce processus de double résonance. En effet, les métaux nobles sont entravés par l'apparition des transitions inter-bandes. Pour l'or et le cuivre, par exemple, aucune résonance plasmonique ne peut alors être supportée par une nanostructure pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. L'argent, quant à lui, pourrait être utilisé jusqu'à 300 nm mais a le désavantage de fortement s'oxyder.

Le cas de l'aluminium est cependant différent. Bien que l'absorption (définie par la partie imaginaire de la fonction diélectrique) augmente dans le milieu à partir de 250 nm, la faible valeur de la partie réelle de ce milieu permet tout de même l'apparition de résonances plasmoniques dans tout le spectre visible [35, 139, 140, 141]. C'est d'ailleurs en se basant sur cette propriété unique que plusieurs études ont montré la possibilité de réaliser des nanostructures en aluminium présentant une résonance dans l'ultra-violet [142, 143, 144, 145, 146]. Il a également été montré que cette résonance à courte longueur permet d'exalter le processus de SHG lorsqu'elle concorde avec la fréquence harmonique [88, 93, 147, 148]. Ici, nous avons souhaité aller plus loin en élaborant une structure résonante à la fois à la longueur d'onde fondamentale et harmonique.

1.1 Mise en évidence de la double résonance dans les nanoantennes en aluminium

Afin d'identifier et de localiser spectralement les résonances plasmoniques présentes dans les nanoantennes en aluminium, des spectres d'absorption ont été calculés pour différentes longueurs de nanoantennes. La largeur ainsi que la hauteur de ces nanostructures restent quant à elles fixes et valent respectivement 100 nm et 35 nm. Les spectres d'absorption sont calculés en plaçant un dipôle ponctuel au voisinage de la nanostructure. Ce dipôle, aligné avec l'axe majeur de la nanostructure, permet d'exciter tous les modes plasmons possibles [149]. Un grand nombre de spectres a été réalisés afin de trouver la meilleure structure. Parmi ces spectres, deux longueurs de nanoantennes sont particulièrement intéressantes : 225 nm et 425 nm.

Sur la figure 4.2 sont présentés les résultats obtenus pour ces deux longueurs de nanoantennes. Les traits en pointillés rouges et bleus représentent respectivement les longueurs d'onde d'excitation et de collection que nous avons utilisé pour les mesures expérimentales, soit 850 nm et 425 nm respectivement. Les ordres des différents modes plasmoniques excités sont indiqués au-dessus de chaque résonance.

Une première chose mise en évidence par ces deux courbes est la possibilité d'adapter spectralement la position des résonances plasmoniques en modifiant le rapport d'aspect de la nanoantenne [150]. Par exemple, ici, le mode quadripolaire, $n=2$, supporté par la nanoantenne de 425 nm de long à la longueur d'onde fondamentale se décale vers les plus courtes longueurs d'onde lorsque la longueur

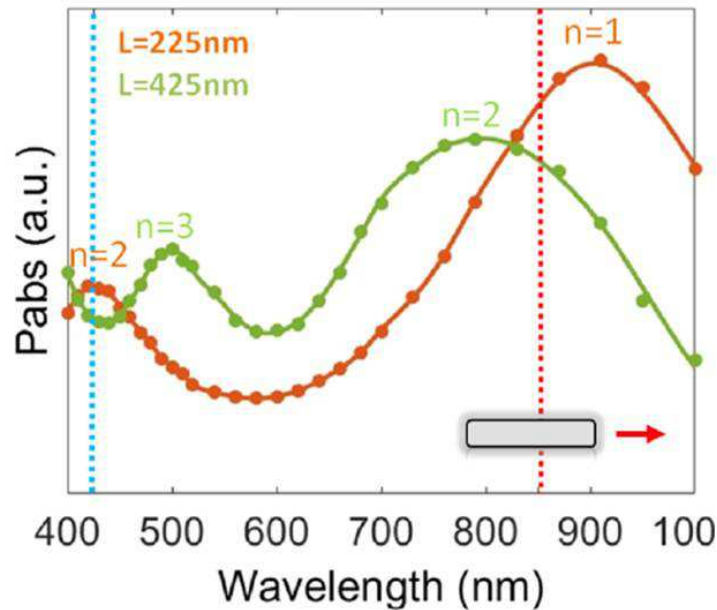


FIGURE 4.2 – Spectres d’absorption calculés pour des nanoantennes d’aluminium de 225 nm de long (courbe orange) et de 425 nm de long (courbe verte). L’ordre n des modes plasmoniques sont indiqués au-dessus de chaque résonance. Les lignes bleue et rouge indiquent les longueurs d’onde d’excitation (850 nm) et de détection (425 nm) utilisées pour toutes les mesures expérimentales.

de la nanoantenne diminue. Ainsi, il est possible de satisfaire des conditions de résonances à la longueur fondamentale, harmonique ou les deux.

En effet, en jouant sur la longueur de la nanoantenne, nous avons identifié une nanoantenne capable de supporter deux résonances plasmoniques, une à la longueur d’onde fondamentale et l’autre à l’harmonique. Ce phénomène, dit de double résonance, se produit pour la nanoantenne de 225 nm, les modes dipolaire et quadripolaire [151] étant simultanément excités lors du processus de génération de second harmonique.

D’un point de vue expérimental, afin de mettre en évidence ces deux résonances dans les nanoantennes de 225 nm de long, nous avons réalisé des mesures linéaires de la transmission de la nanostructure en fonction de la longueur d’onde incidente. Les résultats sont présentés en figure 4.3.

L’acquisition de ces résultats a été possible en plaçant un puissance-mètre derrière l’objectif de microscope (en transmission) et en mesurant la puissance du laser incident avec et sans la nanoantenne. Le ratio de ces deux valeurs fournit alors une information sur la transmission de la nanoantenne et donc sur la localisation spectrale des résonances plasmoniques du système. La figure 4.3 met ainsi en avant deux résonances distinctes : la première autour de 450/475 nm et la seconde vers 850/900 nm, démontrant la présence de cette double résonance dans les nanoantennes réelles.

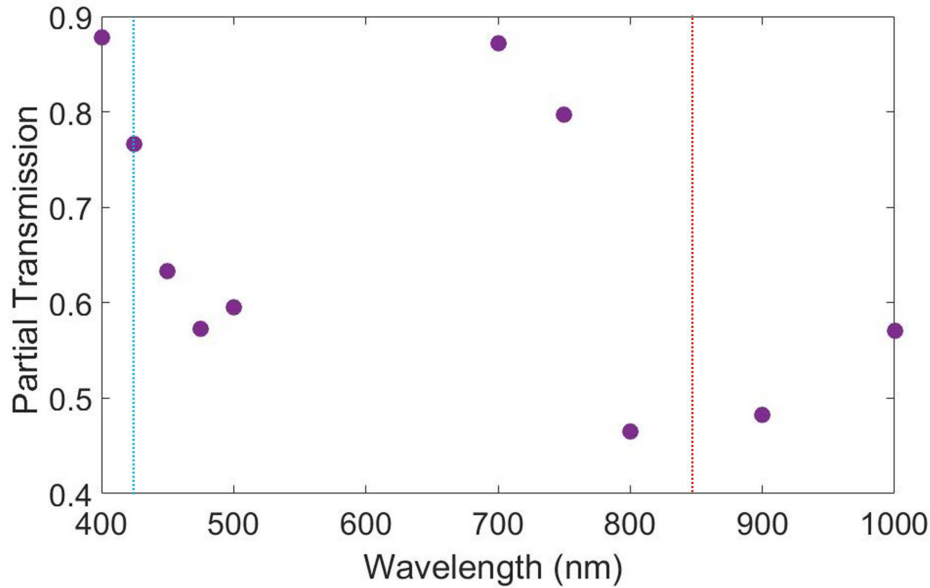


FIGURE 4.3 – Mesures linéaires de la transmission d’une nanoantenne de 225 nm de long en fonction de la longueur d’onde incidente.

Expérimentalement, les résonances, notamment celle aux courtes longueurs d’onde, semblent cependant légèrement décalées par rapport aux résultats de la simulation. Plusieurs explications peuvent être avancées afin de justifier ce décalage spectral. Tout d’abord, les mesures aux grandes longueurs d’onde ont été réalisées en utilisant l’INSPIRE (cavité OPO). L’utilisation de ce dispositif entraîne une modification de la position du faisceau laser sur l’échantillon lorsque l’on change la longueur d’onde. Un alignement complet du dispositif est alors réalisé entre chaque modification de la longueur d’onde entraînant de plus grandes incertitudes expérimentales dans cette gamme spectrale et expliquant le peu de points acquis. De plus, le décalage spectral des résonances peut également s’expliquer par une légère différence en terme de morphologie entre la nanoantenne simulée et celle étudiée expérimentalement. Pour finir, les simulations ont été réalisées avec une excitation par un dipôle en champ proche tandis qu’expérimentalement l’excitation des modes plasmoniques est réalisée en champ lointain par une faisceau laser focalisé. Cette différence dans l’excitation des modes plasmoniques peut également être la source d’un décalage spectral [152].

1.2 Condition d’accord des modes

De manière plus intéressante, il est possible de choisir la symétrie des modes plasmons à l’excitation et à l’émission afin d’accorder les modes à l’échelle nanométrique.

La résonance dipolaire est le mode plasmonique le plus efficacement excité dans les nanostructures métalliques. Dans les nanoantennes, il engendre une exaltation du champ électrique aux extrémités, comme montré par la cartographie de la norme du champ électrique fondamental associé à ce mode (insert de la

1. OPTIMISATION DE LA STRUCTURE PLASMONIQUE : RÉGIME DE DOUBLE RÉSONANCE

figure 4.4). Le schéma représentant la distribution des charges dans la nanostructure montre également que pour ce mode les charges surfaciques sont de signes opposés aux deux extrémités de la nanoantenne. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les courants SHG dans les nanoantennes d'aluminium proviennent essentiellement de la contribution surfacique et sont donc proportionnels au carré du champ électrique fondamental. Le signal harmonique associé à la résonance dipolaire se distribue donc symétriquement dans la nanoantenne selon deux spots d'amplitude et de phase identiques aux extrémités de la nanoantenne.

Afin d'optimiser l'émission du signal de SHG, il est nécessaire d'avoir un mode à la longueur d'onde harmonique qui corresponde à cette distribution du signal SHG. Le mode plasmon satisfaisant cette condition est le mode quadripolaire, engendrant une distribution des charges surfaciques de même signe aux deux extrémités de la nanoantenne. La cartographie du champ électrique fondamental ainsi que la distribution des charges de ce mode sont données en insert de la figure 4.4. Il est important de noter que ce mode plasmon est un mode dit "sombre". En effet, en raison de sa symétrie, ce mode se couple difficilement avec les ondes planes se propageant perpendiculairement à l'échantillon. Les photons harmoniques sont donc émis avec de grands angles et ne peuvent alors être collectés qu'à l'aide d'un objectif possédant une importante ouverture numérique.

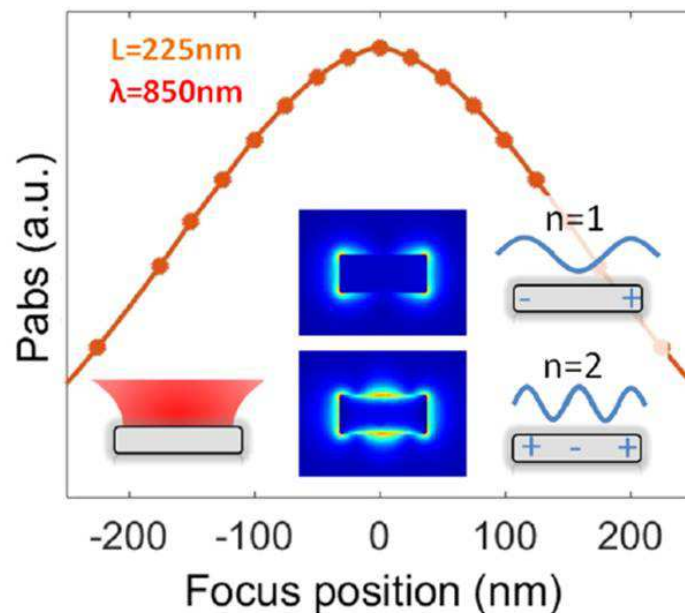


FIGURE 4.4 – Absorption dans une nanoantenne de 225 nm de long et à une longueur d'onde d'excitation fixe de 850 nm calculée en scannant le faisceau fondamental focalisé selon l'axe majeur de la nanostructure. En insert : Cartographies des normes des champs diffusés aux fréquences fondamentale et harmonique pour un faisceau incident focalisé au centre de la nanoantenne.

De manière générale, afin de réaliser une nanoantenne doublement résonante

et efficace en SHG, le mode plasmonique d'ordre n excité au fondamental doit être associé à l'harmonique au mode $2n$, possédant une parité opposée.

1.3 Impact sur le signal de SHG

Afin de rendre compte de l'exaltation du signal harmonique généré par les résonances plasmoniques des nanoantennes d'aluminium, nous avons réalisé des cartographies du signal de SHG.

En utilisant la même méthode que celle décrite dans le chapitre 2, les cartographies SHG pour plusieurs longueurs de nanoantennes ont été réalisées (figure 4.5). Sur cette figure, l'intensité harmonique est exprimée en photons émis par seconde. Par souci de clarté, les signaux émis par les nanoantennes de 175 nm et 225 nm de long ont été divisés par un facteur 7,5. Les polarisations linéaires d'excitation et de collection sont alignées avec le grand axe (axe x) de la nanoantenne. La puissance incidente est quant à elle fixée à $170 \mu\text{W}$.

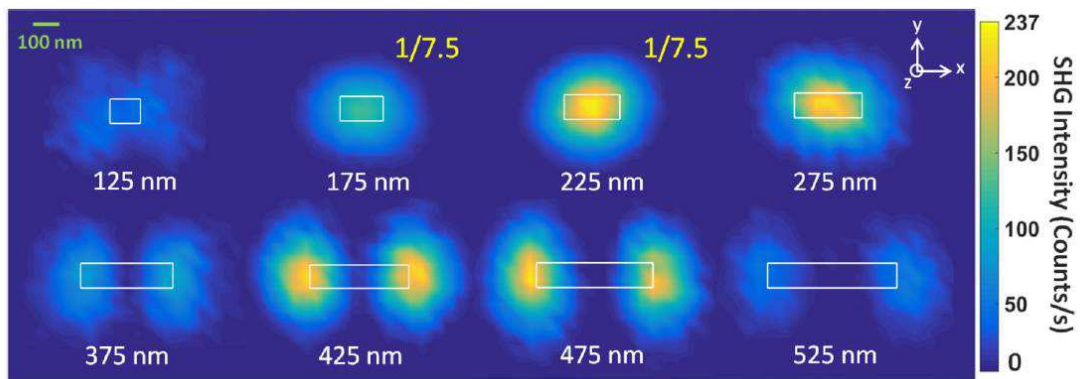


FIGURE 4.5 – Cartographies du signal SHG de nanoantennes d'aluminium de longueurs comprises entre 125 nm et 525 nm (valeurs indiquées sous chaque cartographie) excitées à une longueur d'onde de 850 nm. Les rectangles blancs sont des guides pour les yeux et indiquent la position et les dimensions de chaque nanoantenne. Les intensités SHG collectées à la longueur d'onde harmonique sont exprimées en photons émis par seconde. Les polarisations linéaires d'excitation et de collection sont fixées selon l'axe majeur (axe x) de la nanoantenne.

Plusieurs remarques peuvent être faites de ces mesures. Tout d'abord, ces cartographies non-linéaires mettent nettement en évidence la dépendance de la distribution spatiale de la SHG à la longueur de la nanoantenne. Cette observation était attendue au vu des précédents résultats montrant l'accordabilité des modes plasmoniques en fonction de la longueur de la nanoantenne. Cependant, faire un lien entre le (les) mode(s) plasmonique(s) excité(s) et la distribution spatiale du signal SHG n'est ici pas directement possible. En effet, expérimentalement, l'échantillon est scanné sous le faisceau incident fortement focalisé. Le mode plasmonique générant le signal de SHG n'est donc pas directement imagé. Une cartographie correspond en réalité à l'efficacité de génération et de collection

des photons harmoniques en fonction de la position du point de focalisation. La nanoantenne de 225 nm ne présente par exemple ici qu'un unique spot SHG centré sur la nanoantenne, contrairement au mode dipolaire qui, comme vu précédemment, génère deux spots aux extrémités de la nanostructure (insert 4.4).

Afin de faire le lien entre les propriétés en champ proche et les mesures expérimentales en champ lointain, la courbe, présentée en figure 4.4, a été calculée. Elle représente l'absorption dans une nanoantenne de 225 nm de long en fonction de la position du faisceau focalisé d'excitation. Bien que le mode dipolaire, supporté par cette nanoantenne, génère une exaltation du champ électrique aux deux extrémités de la nanostructure, cette simulation met en évidence que ce mode est préférentiellement excité pour un faisceau focalisé au centre de la nanoantenne, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Ensuite pour comprendre l'impact du phénomène de double résonance sur l'intensité SHG générée, les cartographies présentées dans la figure 4.5 ont été réalisées. Les conditions expérimentales sont les mêmes pour l'ensemble des mesures afin d'effectuer une comparaison directe des intensités non-linéaires générées par chacune des nanoantennes. Les nanoantennes hors résonance, telles que la 125 nm ou la 525 nm de long, ne génèrent qu'un faible signal SHG de 50 photons/s, tandis que la nanoantenne de 425 nm de long, identifiée précédemment comme résonante à la longueur d'onde fondamentale, fournit un signal SHG environ 5 fois supérieur avec un maximum à 237 photons/s. L'intensité SHG mesurée pour la nanoantenne de 225 nm de long, résonante au fondamental et à l'harmonique, est quant à elle 36 fois supérieure à celle générée par une nanoantenne hors résonance, avec un maximum de signal s'élevant à 1800 photons par seconde.

Nous avons donc montré ici que le phénomène de double résonance associé à un accord des modes à l'excitation et à l'émission permet d'exalter considérablement le signal SHG généré par les nanoantennes en aluminium. De plus, il est intéressant de noter que ce phénomène se produit dans des nanoantennes de petites dimensions et dans le spectre visible.

En fournissant à la fois une exaltation forte du champ électrique fondamental et en radiant efficacement le signal non-linéaire en champ lointain, l'utilisation de cette nanostructure métallique semble prometteuse pour élaborer une structure hybride efficace. Cependant, en intégrant un milieu non-linéaire dans le gap séparant les deux antennes de la structure hybride, un décalage des résonances plasmoniques sera provoqué. C'est pourquoi, il sera nécessaire d'ajuster les dimensions des nanoantennes pour optimiser au mieux la structure hybride. Actuellement, des simulations numériques sont en cours (menées par G. Bachelier et G. Laurent) afin d'estimer ce décalage et ainsi définir les paramètres géométriques optimisant au mieux la structure hybride.

2 Etude des nanocristaux non-linéaires pour la SHG

La deuxième étape pour confectionner une structure hybride efficace est le choix du milieu non-linéaire. L'objectif est alors d'identifier un milieu possédant

une forte non-linéarité intrinsèque et de pouvoir le synthétiser sous forme de nanocristaux de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de diamètre.

Dans le cadre de la thèse de Nicolas Chauvet, la réponse SHG des nanocristaux de KTP a pu être étudiée. Les résultats de cette étude ont d'ailleurs été présentés au cours du chapitre 1. Nous avons vu que ce milieu non-centrosymétrique est capable de générer des intensités non-linéaires s'élevant à plusieurs milliers de photons par seconde à l'échelle nanométrique. La synthèse de ces nanocristaux est désormais bien maîtrisée par Géraldine Dantelle (Institut Néel) et Thierry Gacoin (Laboratoire LPMC) [29].

Au cours de cette thèse, j'ai pu étudier la réponse SHG de nouveaux nanocristaux non-linéaires, les iodates de lanthanides (abrégés $La(IO_3)_3$), afin de la comparer à celle des nanocristaux de KTP et estimer le potentiel de ce milieu à intégrer une structure hybride.

2.1 Présentation et fabrication des nanocristaux de $La(IO_3)_3$

Les nanocristaux de $La(IO_3)_3$ sont fabriqués à l'Institut Néel par Géraldine Dantelle et Sylvain Régnier (équipe OPTIMA). Cette équipe s'intéresse à la synthèse chimique de ces iodates métalliques afin de mettre au point des marqueurs optiques pour l'imagerie biologique. Ces nanoparticules, dites multi-fonctionnelles, ont en effet la capacité de générer à la fois un signal de luminescence et un signal de SHG.

En imagerie, les nanoparticules utilisées comme marqueurs optiques sont généralement de deux types : les particules organiques [153, 154] et inorganiques [155, 156]. Alors que les particules organiques présentent un signal de luminescence facilement repérable tout au long du faisceau, les particules inorganiques tels que les iodates, en générant une réponse SHG importante au point de focalisation du laser incident, augmentent significativement la résolution en z. De plus ces particules inorganiques ont l'avantage de ne pas être concernées par le problème de photo-blanchiment [157]. Afin de bénéficier à la fois de la réponse en luminescence et de la réponse en SHG des nanoparticules, l'approche développée au laboratoire consiste à doper des iodates métalliques non-centrosymétriques de $La(IO_3)_3$ (structure présentée en figure 4.6) avec des ions de "terres rares" d'erbium.

Le choix des iodates de lanthane a été motivé par l'importante valeur du coefficient non-linéaire effectif mesuré dans un cristal millimétrique [158], 23 pm/V. A titre de comparaison, pour le KTP, le coefficient d_{333} , possédant la plus forte valeur du tenseur non-linéaire, vaut 16,9 pm/V. Enfin, les références [159, 160] ont montré que le dopage de milieux non-centrosymétriques permet d'augmenter l'intensité SHG générée.

Partant de ces considérations, les nanocristaux d'iodates de lanthanides semblent prometteurs pour générer efficacement une réponse SHG à l'échelle nanométrique.

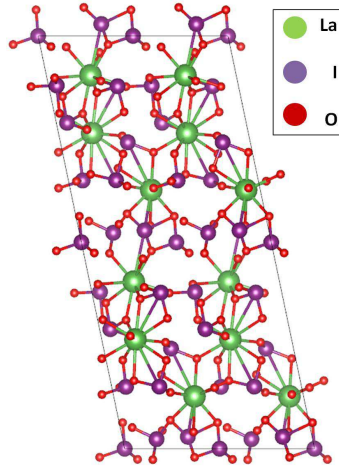
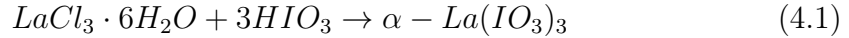


FIGURE 4.6 – Structure cristalline d'un cristal de $La(IO_3)_3$.

Méthode de fabrication des nanocristaux

La réaction chimique à l'origine de la synthèse des iodates de lantane est la suivante :



Brièvement, la synthèse de ces nanocristaux consiste à mélanger deux précurseurs : le chlorure de lantane hexahydraté et de l'acide iodique. Le précipité issu de ce mélange est ensuite placé dans un micro-onde. La puissance appliquée est de 800 W pendant 3 minutes, puis 850 W pendant 5 min et enfin 600 W pendant 2 min 30. Le mélange est ensuite refroidi jusque 55 ° C. La température et la pression maximales atteintes lors du processus sont de 245 ° C et 79 bars. Ce sont ces valeurs, mais également la quantité d'acide ionique ajoutée dans la solution, qui déterminent la phase obtenue. En effet, les iodates de lantane peuvent se présenter sous plusieurs phases, centro-symétrique ou non. Ici, la phase obtenue est la phase α , la plus efficace pour le processus de SHG.

La solution est ensuite filtrée afin de récupérer une poudre blanche composée de nanocristaux. La rapidité du protocole de synthèse permet d'obtenir en majorité des nanoparticules sphériques de petites dimensions, 50 nm de diamètre, s'agrégeant sous forme d'amas comme le montre l'image SEM de la figure 4.7 (a). Cependant, la formation de nanocristaux sphériques d'une centaine de nanomètre de diamètre (figure 4.7 (b)) ainsi que celle de cristaux de plusieurs centaines nanomètres à quelques micromètres (figure 4.7 (c)) est également observée.

Si l'on souhaite doper les nanocristaux, un autre précurseur, du chlorure d'erbium, doit être ajouté à la solution avant de la placer dans le micro-onde.

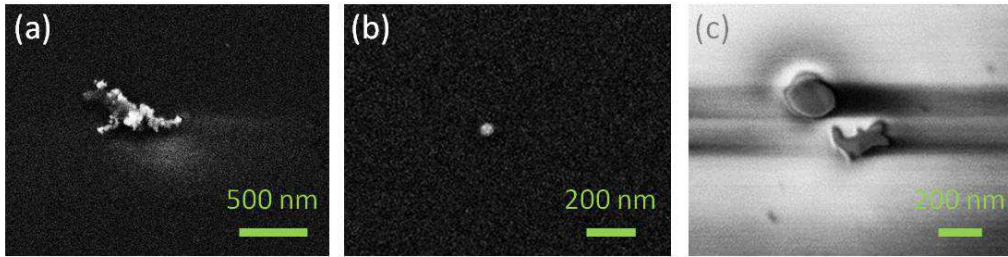


FIGURE 4.7 – Images SEM des trois types de cristaux de $La(IO_3)_3$ observés sur les échantillons : (a) amas de nanocristaux de 50 nm de diamètre, (b) nanocristal de 80/90 nm de diamètre isolé et (c) cristaux de plusieurs centaines de nanomètres.

2.2 Réponse SHG des nanocristaux de $La(IO_3)_3$

Mesures SHG sur poudre

Une étude préliminaire a été effectuée afin de s’assurer que la solution obtenue présente bien une réponse non-linéaire. Pour cela, une poudre d’iodates de lanthane dopés a été excitée par un faisceau de laser dont la longueur d’onde a été fixée à 980 nm. Le spectre de la figure 4.8 a pu alors être mesuré. En plus du signal de luminescence observé entre 500 et 600 nm, un signal à la longueur d’onde incidente moitié, soit 490 nm, est mesuré correspondant au signal de SHG.

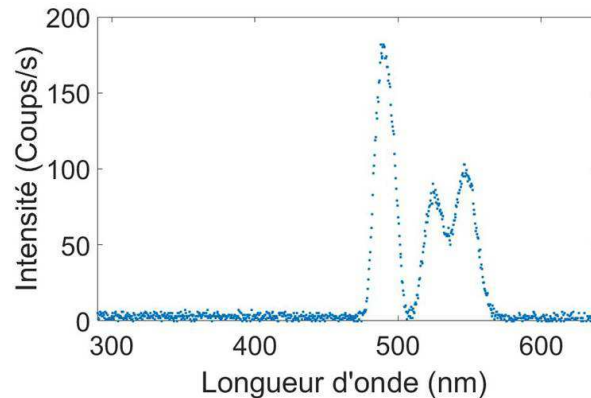


FIGURE 4.8 – Réponse optique d’une poudre d’iodates de lanthane dopé excités à une longueur d’onde de 980 nm, mesures effectuées par S. Régny.

Géraldine Dantelle et Sylvain Régny ont également comparé l’intensité SHG générée par les iodates de lanthane avec deux autres iodates métalliques : les nanocristaux de $NaY(IO_3)_4$ et de $AgY(IO_3)_4$. Pour cela, les poudres ont été illuminées avec un faisceau laser incident accordé à 1064 nm et les images présentées dans la figure 4.9 ont été prises à l’aide d’une caméra. Les signaux verts visibles sur les images correspondent à la réponse SHG émise par ces trois échantillons. Le signal non-linéaire le plus intense est obtenu avec les iodates de lanthane, témoignant de la forte non-linéarité de ce milieu. De plus, cette expérience a également montré

2. ETUDE DES NANOCRISTAUX NON-LINÉAIRES POUR LA SHG

que le seuil de dommage optique des iodates de lanthane est plus élevé que pour les autres iodates métalliques : le signal SHG reste stable sous illumination pour les iodates de lanthane alors qu'il s'éteint au bout de quelques secondes seulement dans le cas des deux autres échantillons.

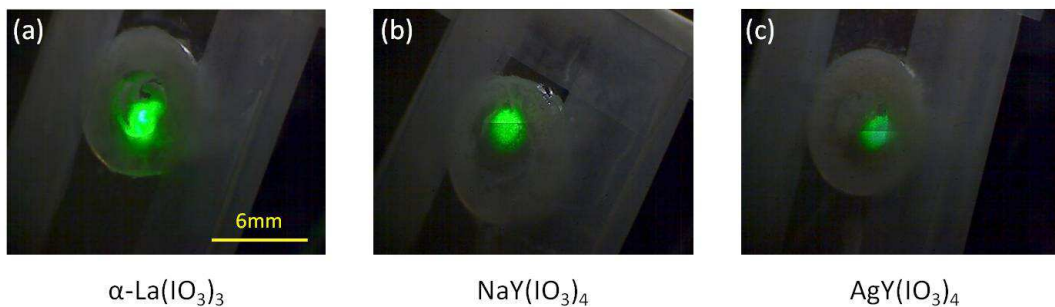


FIGURE 4.9 – Réponses SHG de poudres de (a) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, (b) $\text{NaY}(\text{IO}_3)_4$ et (c) $\text{AgY}(\text{IO}_3)_4$ excitées à une longueur d'onde de 1064 nm, images prises par S. Régné.

Ces premiers résultats encourageants permettent de s'assurer de la capacité de ce matériau à générer le processus de SHG. Pour aller plus loin et tenter de quantifier l'intensité SHG générée en fonction des dimensions du nanocrystal, il est nécessaire de réaliser des mesures non-linéaires sur des nanocristaux isolés.

Mesures SHG de nanocristaux isolés

Après avoir dispersé les nanocristaux par centrifugation sur un substrat de verre doté de marquages en métal (nécessaires pour le repérage), une observation des nanocristaux avec le SEM a été réalisée afin de sélectionner des nanoparticules isolées. Ensuite, avec le dispositif expérimental présenté au cours du chapitre 2, des mesures SHG sur ces nanocristaux ont été réalisées.

La figure 4.10 présente quelques uns des résultats que nous avons obtenus. J'ai fait le choix de présenter trois résultats SHG caractéristiques des mesures que nous avons réalisées sur un plus grand nombre de cristaux.

La première mesure présentée (figure 4.10 (a)) a été effectuée sur un cristal de 95 nm de nanomètre de diamètre excité à une longueur d'onde de 850 nm et à une puissance 175 μW . L'intensité SHG totale mesurée s'élève à 190 photons par seconde, comme montré par les cartographies. A titre de comparaison, l'intensité SHG générée par les nanocristaux de KTP de 100 nm de diamètre est du même ordre de grandeur. En effet, en renormalisant les données de la figure 1.8 (voir chapitre 1) pour une puissance d'excitation de 175 μW , les intensités SHG mesurées pour des nanocristaux de KTP de 50 nm de rayon sont comprises entre 10 et 330 photons par seconde.

En augmentant les dimensions du cristal, des intensités non-linéaires bien plus importantes peuvent être générées par les iodates de lanthane, comme l'illustrent

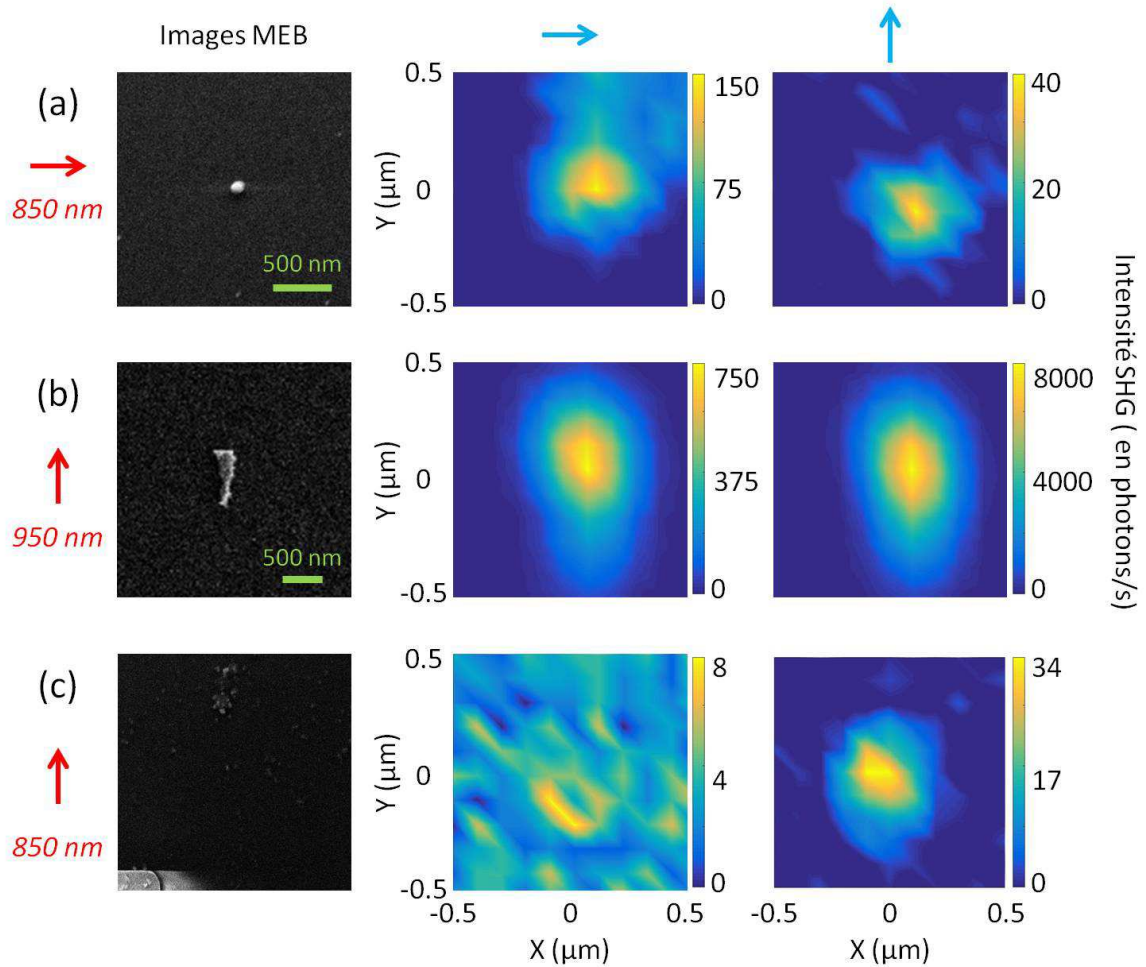


FIGURE 4.10 – Réponses SHG de nanocristaux de $La(IO_3)_3$. Pour chaque nanocristal, l'image SEM et les cartographies du signal de SHG pour les deux polarisations de détection (flèches bleues) sont présentées. La polarisation et la longueur d'onde d'excitation sont données dans la partie gauche de la figure.

les données de la figure 4.10 (b). Ces mesures ont été effectuées sur un cristal de 700 nm par 100 nm et pour un puissance d'excitation de 100 μ W. Une intensité de 8800 photons par seconde est alors mesurée. Cette mesure est significative des résultats obtenus avec les cristaux de quelques centaines de nanomètres.

Le troisième type de particules (largement majoritaire) présent sur l'échantillon sont les nanocristaux de 40/50 nm de diamètre. Ces nanocristaux ont tendance à s'agglomérer en amas comme le montrent les images SEM des figures 4.10 (c) et 4.7 (a). Pour la quasi-totalité des amas de nanocristaux, aucun signal de SHG n'a pu être détecté. Pour les autres, seul un très faible signal a pu être mesuré, comme l'attestent les mesures de la figure 4.10 (c) affichant une intensité non-linéaire totale d'environ 35 photons par seconde. Cette absence de signal s'explique par les diverses orientations prises par les nanocristaux dans ces agrégats. En effet, les nanocristaux non-linéaires, en raison de la présence du tenseur des susceptibilités, émettent un signal de SHG selon une direction privilégiée. Dans les agrégats, ces différentes contributions tendent alors à s'annuler et le signal de SHG détecté en champ lointain est alors nul ou extrêmement faible.

Cette étude a permis de mesurer pour la première fois la réponse SHG de nanocristaux de $La(IO_3)_3$ isolés. Pour une puissance d'excitation de l'ordre de 175 μ W, nous avons montré que l'intensité SHG générée par les iodates est du même ordre de grandeur que celle émise par les cristaux de référence de KTP : à savoir quelques centaines de photons par seconde pour des cristaux de l'ordre de 100 nm de diamètre et jusqu'à plusieurs milliers pour les cristaux de plus grandes dimensions. Bien-sûr, une étude plus complète, sur un plus grand nombre de nanocristaux, est nécessaire pour quantifier plus précisément l'intensité SHG des iodates de lantane en fonction de leur volume et ainsi pouvoir donner une estimation de leur efficacité non-linéaire.

Comme nanosondes optiques pour l'imagerie, nous avons montré que ces nanoparticules remplissent bien leur rôle de nanoparticules multi-fonctionnelles. Pour la réalisation de structure hybride, les importantes intensités SHG mesurées sur les nanocristaux isolés de 100 nm de diamètre montrent leur capacité à intégrer ce type de structure. Cependant, avec ce type de synthèse chimique, les nanocristaux de cette taille sont rares, la grande majorité des particules obtenues mesurant 50 nm de diamètre ou plusieurs centaines de nanomètres. Dans le premier cas, la faible dimension de ces nanocristaux engendre une diminution importante du signal de SHG. Comme discuté dans le chapitre 1, l'intensité SHG est proportionnelle au carré du volume du milieu non-linéaire. En considérant que ces nanocristaux sont sphériques, diminuer la taille du nanocristal d'un facteur 2 engendre une diminution d'un facteur 64 sur l'intensité SHG. Alors que le nanocristal de 100 nm de diamètre génère une intensité SHG d'environ 200 photons par seconde, une intensité non-linéaire de seulement 4 photons par seconde est attendue pour un nanocristal de 50 nm de diamètre (bien trop faible pour être détectée expérimentalement). D'autre part, les cristaux de plusieurs centaines de nanomètres sont quant à eux trop grands pour intégrer une structure hybride que l'on souhaite compacte. Un travail de synthèse et/ou de tri des nanocristaux en fonction de

leur taille semble alors nécessaire pour une application en plasmonique hybride.

3 Mise en place du microscope optique en champ proche

L'élaboration de structures plasmoniques hybrides passe par la mise au point d'une méthode de fabrication permettant de contrôler au mieux l'orientation du nanocristal et sa distance par rapport à l'antenne métallique.

Au laboratoire, deux techniques de fabrication ont été explorées.

La première a été étudiée au cours de la thèse de Nicolas Chauvet. Cette technique de fabrication nécessite trois étapes. Tout d'abord, les nanocristaux non-linéaires sont dispersés sur un substrat en verre vierge. Ensuite, à l'aide du microscope électronique à balayage et des mesures SHG, la position, la taille et l'orientation des nanocristaux sont définies. Enfin, pour chaque nanocristal caractérisé, une nanoantenne métallique est fabriquée, par lithographie électronique, autour du cristal. Un exemple de structure hybride obtenue par cette technique est présenté en figure 4.11.

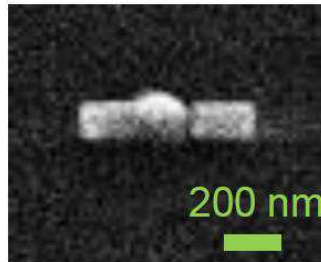


FIGURE 4.11 – Image SEM d'une structure hybride obtenue en lithographiant un dimère en aluminium de 225 nm de long autour d'un nanocristal de KTP.

Avec cette méthode de fabrication, l'orientation de la nanoantenne peut être ajustée en fonction de l'orientation du milieu non-linéaire afin d'en optimiser l'exaltation. De plus, une seule étape de lithographie peut mener à la réalisation de plusieurs structures hybrides simultanément. Toutefois, les expériences menées avec cette méthode de fabrication ont pour l'instant montré que les nanocristaux non-linéaires peuvent subir de fortes dégradations lors de l'étape de lithographie, engendrant une réduction significative de leur volume. Les nanocristaux ne peuvent donc pas être réutilisés.

Au cours de ma thèse, je me suis donc intéressée à une autre technique de fabrication des structures hybrides consistant à déplacer les nanocristaux à proximité des nanoantennes plasmoniques à l'aide d'une technique de microscopie en champ proche. Comme nous allons le voir au cours de ce chapitre, l'avantage de cette technique est de permettre la réutilisation du nanocristal et/ou de la nanoantenne métallique. De plus, l'élaboration de structures hybrides plus complexes composées de deux nanocristaux non-linéaires de part et d'autre d'une

nanoantenne plasmonique peut être accessible avec cette méthode de fabrication contrairement à la méthode de lithographie.

3.1 Principe de la microscopie en champ proche

Comme nous l'avons évoqué au cours du premier chapitre, le champ induit par une nanoparticule éclairée se compose d'une partie propagative et d'une partie évanescente. L'intensité des ondes évanescentes décroît très rapidement avec la distance à l'échantillon les rendant indétectables en champ lointain au delà d'une centaine de nanomètres. Pourtant, ces ondes contiennent des informations essentielles sur les grandes fréquences spatiales de l'échantillon considéré.

Afin de sonder les ondes évanescentes, la microscopie à sonde locale a été développée. L'idée de ce type de microscopie est d'amener une sonde dans le champ proche d'un échantillon afin de transformer les ondes évanescentes en ondes propagatives : la sonde agissant comme un objet diffractif. Plusieurs microscopes reposent sur ce principe de sonde locale comme le SNOM (pour *Scanning Near-field Optical Microscope*), mis au point en 1984 par Pohl *et al.* [161] mais aussi le microscope à effet tunnel (abrégié STM pour *Scanning Tunneling Microscope*) et l'AFM, tous deux développés par Binnig *et al.* en 1981 [162] et 1986 [163] respectivement.

Le principe de la microscopie en champ proche est simple, mais sa réalisation technique est plus complexe. En effet, l'expérimentateur doit être en mesure de répondre à trois contraintes majeures. Tout d'abord, il doit être capable de confectionner une sonde très effilée. La limite de résolution de ce type de microscope étant limitée par les dimensions de la sonde, il est nécessaire de minimiser au maximum le rayon de courbure à son apex. Ensuite, sonder le champ proche implique d'amener et de maintenir la pointe au plus près de la surface de l'échantillon. Puis, afin de reconstruire une image, il est primordial de pouvoir déplacer précisément la sonde au-dessus de l'échantillon.

C'est en essayant de répondre au mieux à ces exigences, qu'au cours de ma thèse j'ai mis en place sur notre dispositif expérimental un microscope optique en champ, le SNOM.

3.2 Fabrication des pointes optiques

L'élément indispensable du SNOM est la pointe utilisée comme sonde locale.

Ici, la sonde est confectionnée à partir d'une fibre optique à saut d'indice, composée de trois parties, comme le montre la figure 4.12. Le cœur et la gaine optique (aussi nommée *cladding*), composés de silice, permettent le guidage de la lumière dans le cœur par réflexion totale interne, tandis que le revêtement en matière plastique assure la solidité du système.

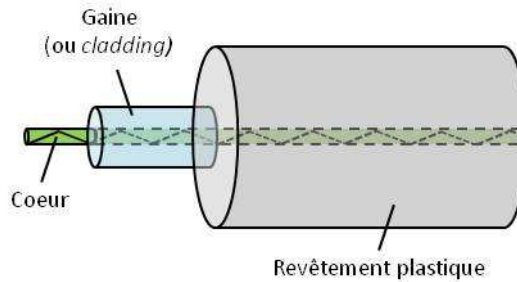


FIGURE 4.12 – Schéma d'une fibre optique à saut d'indice.

Deux techniques de fabrication sont principalement utilisées pour effiler cette fibre optique afin d'obtenir une pointe.

La première, développée par Betzig *et al.* [164], utilise un faisceau laser focalisé pour faire fondre localement la fibre optique dépourvue de son revêtement plastique jusqu'au point de rupture tout en la maintenant sous tension. L'inconvénient majeure de cette technique, dite de fusion-étirage, est la faible transmission optique des pointes ainsi obtenues. En effet, la fusion simultanée du cœur et de la gaine de la fibre entraîne l'apparition d'un mélange de ces deux milieux en bout de pointe parasitant le taux de transmission de la fibre.

La seconde technique utilisée pour fabriquer des pointes est celle de l'attaque chimique. Elle repose sur la capacité de la silice (SiO_2) composant la fibre optique à se dissoudre dans une solution d'acide fluorhydrique (HF).

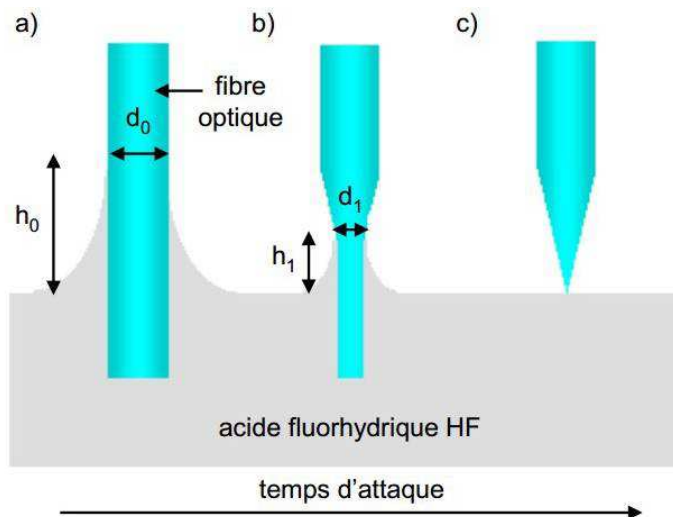
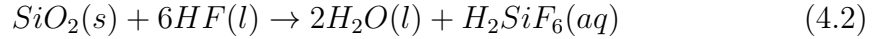


FIGURE 4.13 – Évolution de l'attaque chimique d'une fibre optique en silice.

Comme illustré dans la figure 4.13, la fibre optique (en bleu sur la figure) dénuée de son revêtement plastique est immergée dans une solution de HF. La solution acide tend alors à remonter le long de la paroi de la fibre afin de former un ménisque, dont la hauteur, notée h_0 , est proportionnelle au diamètre de la fibre, notée d_0 (figure 4.13 (a)). La silice est ensuite peu à peu dissoute par la solution acide

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

selon la réaction chimique présentée dans l'équation (4.2) [165]. La diamètre de la fibre (et par suite la taille du ménisque) décroît alors progressivement au cours de l'attaque chimique (figure 4.13(b)). A la fin du processus, une pointe de forme conique très effilée est obtenue (figure 4.13 (c)).



Ce type d'attaque chimique est dit "simple". Il permet d'obtenir des fibres effilées possédant de faibles rayons de courbure à l'apex, de l'ordre de 50 nm, mais reste extrêmement sensible aux conditions expérimentales telles que les vibrations ou les changements de température. L'observation d'asymétrie est alors fréquente. Pour résoudre ce problème, Stocke *et al.* [166] et Lambelet *et al.* [167] ont proposé de réaliser ce processus d'attaque chimique en présence du revêtement plastique. Cette technique, dite de *tube etching*, est celle qui a été utilisée pour la fabrication des pointes optiques utilisées au cours de cette thèse. Au laboratoire, cette méthode est employée depuis 2005 grâce au travail de thèse de N. Chevalier [168].

La figure 4.14 présente les différentes étapes à suivre pour fabriquer des pointes optiques avec cette technique.

La première étape consiste à préparer la fibre optique. Pour cela, il est nécessaire de procéder à un dénudage partiel de la fibre selon les dimensions indiquées sur le schéma de la figure 4.14 (a). Le revêtement plastique (en gris sur le schéma) est retiré sur 5 mm, puis laissé sur 3 mm, avant d'être à nouveau retiré sur 1 mm. Le respect de ces dimensions est primordial pour la réussite de l'attaque chimique.

Ensuite, la solution chimique composée de 50 mL de HF à 40% et de 16 mL d'huile de silicone est préparée. L'huile permet de réaliser une couche protectrice à la surface de l'acide afin d'éviter son évaporation et ainsi assurer la protection de la fibre à l'attaque provoquée par les vapeurs [168].

L'étape cruciale est l'immersion de la fibre préalablement préparée dans la solution chimique. La figure 4.14 (b), montre les différents stades de l'attaque. La fibre optique est plongée dans le mélange à l'aide d'une platine de translation jusqu'à ce que la gaine soit au niveau de l'interface huile/HF. Ainsi seule l'extrémité de la fibre, en contact avec l'acide, est dans un premier temps dissoute. Par capillarité, le HF remonte ensuite le long du revêtement permettant la formation d'une pointe effilée. Après deux heures d'attaque, la pointe obtenue est très effilée et possède une bonne conicité et un état de surface correct. Un rinçage à l'eau distillée puis une immersion dans un mélange toluène/acétone permet le retrait de la gaine plastique entourant la pointe.

Les images SEM présentée en figure 4.15 montrent la fibre optique avant (a) et après (b) le processus d'attaque chimique. Le rayon de courbure à l'apex de ces pointes optiques est de l'ordre de 30 nm.

La méthode d'attaque chimique par *tube etching* a été employée pour fabriquer l'ensemble des sondes utilisées au cours de cette thèse. L'utilisation du HF étant réglementée (les non-permanents n'ont pas l'autorisation de le manipuler), Jean-françois Motte et Gwenaëlle Julie (ingénieurs à l'institut Néel) ont réalisé les étapes d'attaque chimique tandis que mon rôle fut de préparer les fibres optiques.

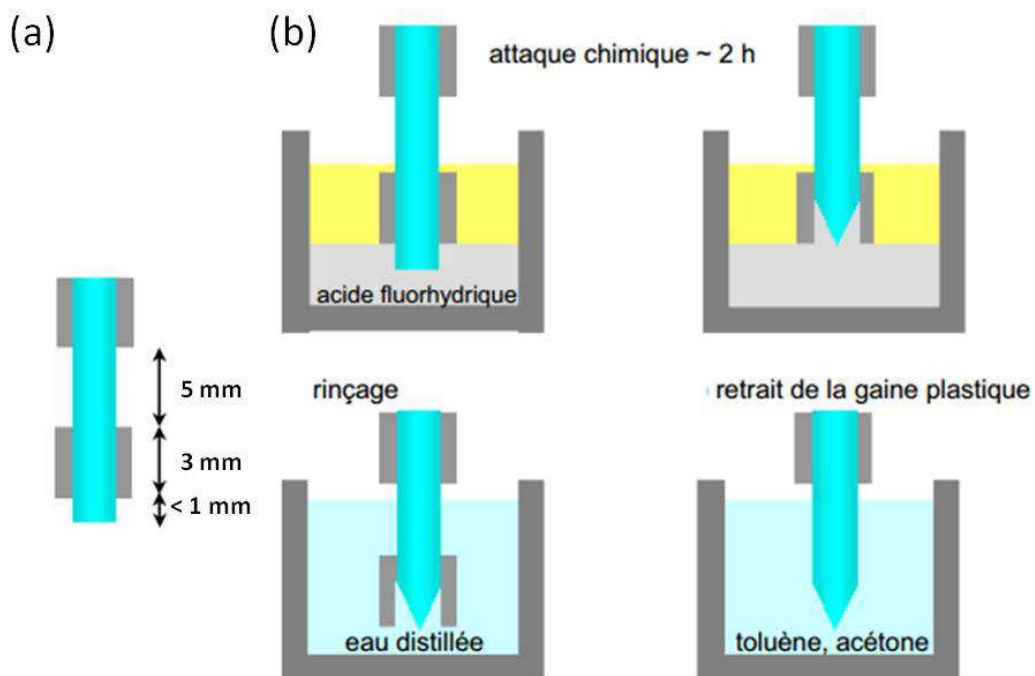


FIGURE 4.14 – Schéma (a) de la fibre optique partiellement dépourvue de son revêtement plastique et (b) des différentes étapes suivies pour réaliser une gravure de fibre optique par la technique de *tube etching*.

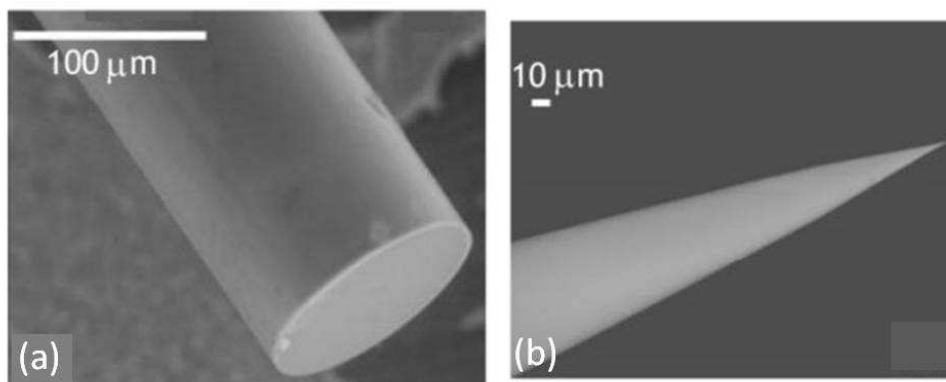


FIGURE 4.15 – Images SEM d’une fibre optique avant (a) et après (b) attaque chimique (Institut Néel), figure issue de [169].

Détecter les forces mécaniques s'exerçant sur la pointe

Après avoir fabriqué les pointes optiques du microscope, il est désormais nécessaire de pouvoir amener la pointe au plus près de la surface de l'échantillon. Pour réaliser cela, les microscopes en champ proche mesurent les forces mécaniques s'exerçant sur la pointe lorsqu'elle est en interaction avec la surface. La mesure de ces forces permet d'estimer la distance séparant la pointe et la surface et, à l'aide d'un système d'asservissement, de la maintenir en champ proche.

Dans notre cas, la détection électrique des forces mécaniques agissant sur la pointe est réalisée à l'aide d'un diapason.

Le diapason, dont un schéma est présenté en figure 4.16 (a), est un micro-résonateur mécanique en forme de U capable de détecter électriquement les forces mécaniques s'exerçant sur ses branches. Ceci est possible grâce aux propriétés du quartz, matériau piézoélectrique dont est composé le diapason, qui permet de transformer une déformation mécanique en une différence de potentiel au niveau des électrodes du diapason [170, 171, 172, 173]. Ce composant possède, comme tout oscillateur mécanique, une fréquence de résonance, notée f_0 , et un facteur de qualité, noté Q , déterminé par sa masse m et sa constante de raideur k . Les diapasons que nous utilisons possèdent un mode de résonance fondamental se situant autour de 32,8 kHz et des facteurs de qualité élevés (les valeurs mesurées étant comprises entre 4000 et 10000).

Dans notre montage, la pointe optique est collée sur une des branches du diapason comme montré sur la figure 4.16 (b).

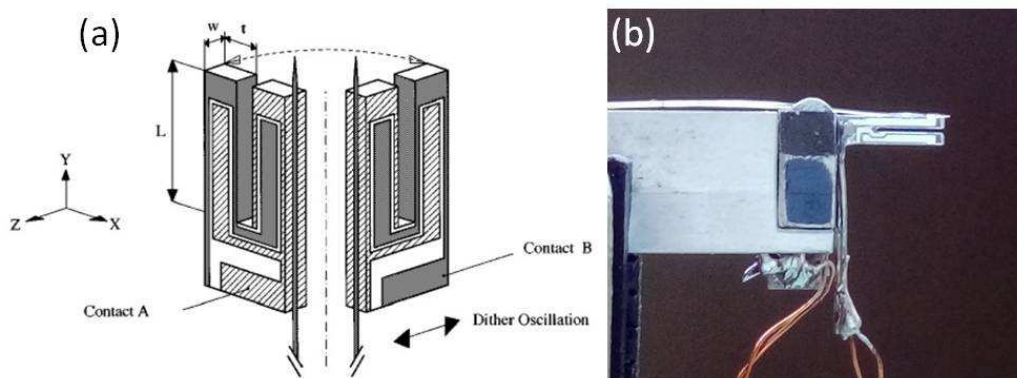


FIGURE 4.16 – (a) Schéma du diapason, image issue de [170], et (b) photographie de la fibre optique gravée après collage sur le diapason.

L'ajout d'un poids sur une des deux branches du diapason modifie ses propriétés. La fréquence de résonance se trouve alors décalée vers 33,5 kHz, mais de manière plus problématique le facteur de qualité chute de manière drastique (entre 0 et 2000 en fonction de la qualité du collage). Cette étape de collage de la pointe sur le diapason est délicate. La quantité de colle utilisée doit être minimale et la pointe ne doit dépasser que très faiblement de l'extrémité du diapason. Malgré ces précautions, plusieurs de pointes sont généralement perdues à cette étape.

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

L'ensemble pointe/diapason est fixé à un support métallique sur lequel a été préalablement collée une céramique piézoélectrique, aussi appelée *dither*. Sur la photographie de la figure 4.16 (b), la céramique apparaît sous le support noir du diapason. Ce composant est utilisé pour exciter mécaniquement le diapason à sa fréquence de résonance. Pour cela, la céramique, elle-même excitée électriquement à une fréquence donnée, transforme cette excitation en vibrations mécaniques transmises au diapason.

Expérimentalement, pour trouver la fréquence de résonance du système et ensuite mesurer son facteur de qualité, la fréquence du signal électrique appliqué au *dither* est scannée tandis que l'amplitude d'oscillation des branches du diapason est mesurée simultanément. Ainsi, la courbe présentée en figure 4.17 est obtenue. Le système est alors en résonance lorsque l'amplitude d'oscillation est maximale.

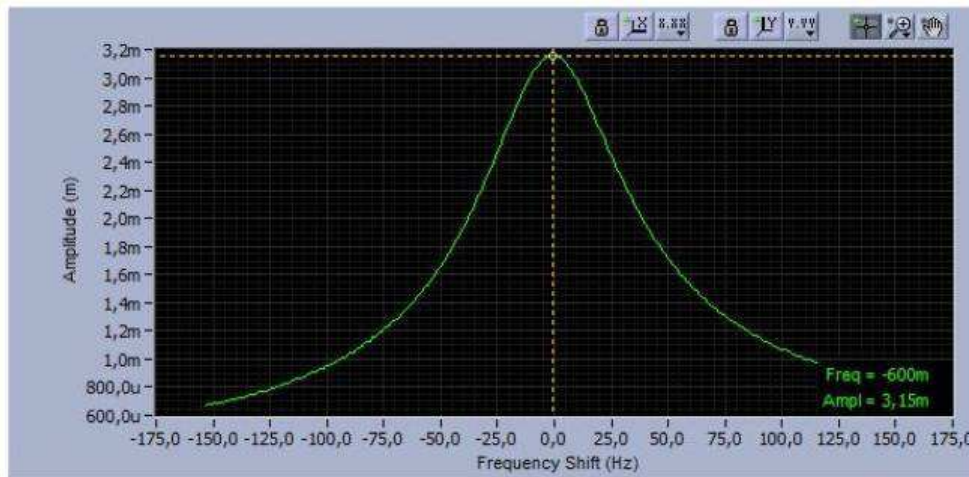


FIGURE 4.17 – Courbe de résonance caractérisant le système diapason et pointe, réalisée avec la Nanonis.

A cette étape, si le facteur de qualité du système est trop faible (en deçà de 200), la pointe n'est généralement pas gardée pour les expériences de champ proche, car pas assez sensible aux interactions avec l'échantillon.

L'asservissement

Le système pointe/diapason est ensuite placé sur le dispositif expérimental. Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 2, le SNOM est positionné derrière l'échantillon (figure 4.18(b)). Le support de la pointe est installé sur des platines piézoélectriques permettant d'approcher la pointe vers la surface et de la déplacer selon les deux directions latérales (figure 4.18(a)).

L'étape la plus délicate est l'approche de la pointe optique dans le champ proche de l'échantillon. Pour arriver à amener et maintenir la pointe à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon, une électronique d'asservissement de marque Nanonis, est utilisée. Ce système commercial, couramment employé dans

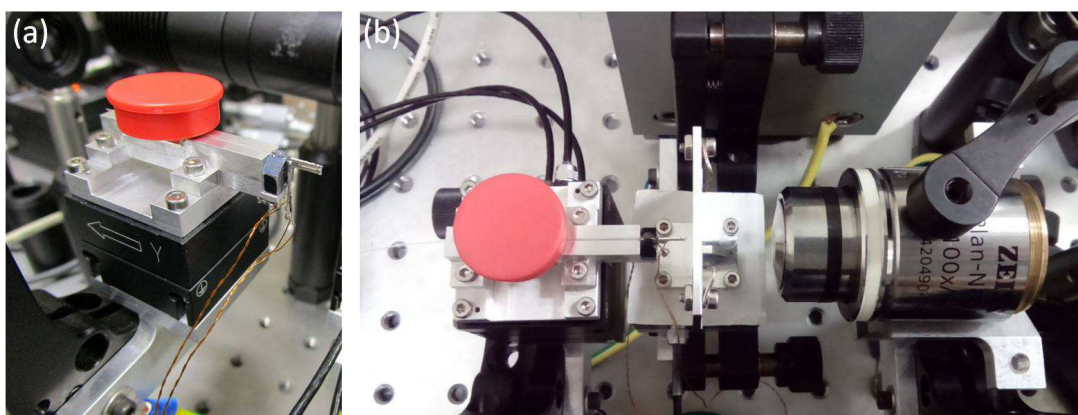


FIGURE 4.18 – Photographie du SNOM (a) placé sur des platines piézoélectriques et (b) positionné dans le dispositif expérimental.

les dispositifs de microscopie en champ proche tels que les AFM, permet de mesurer les forces mécaniques qui s'exercent sur la pointe afin de la maintenir à une distance donnée de l'échantillon.

Dans notre configuration, le diapason est positionné perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Le mouvement d'oscillation du diapason est alors parallèle à la surface de l'échantillon signifiant que les forces tangentielles sont ici détectées.

Dans la pratique, ces forces agissent de manière importante sur l'oscillateur mécanique. En effet, lorsque le diapason se trouve à proximité de la surface, à partir de 25 nm, la fréquence de résonance est légèrement décalée par un amortissement supplémentaire dans le système. A la fréquence f_0 , correspondant à la fréquence de résonance du diapason en champ lointain, ce décalage engendre une diminution de l'amplitude d'oscillation et donc une diminution de la tension aux bornes de l'oscillateur. En mesurant cette chute de tension, il est alors possible de déterminer la distance entre la pointe et la surface et de réguler la position de la pointe pour maintenir cette distance fixe.

3.3 Intégration du SNOM à notre dispositif expérimental

Visualisation de l'échantillon par injection d'un laser dans la fibre

Afin de déterminer la position de la pointe optique sur l'échantillon et de visualiser les nanostructures sur le substrat, un système d'injection d'un faisceau laser dans la fibre a été mis en place.

Comme montré sur le schéma de la figure 4.19 (a), le dispositif d'injection composé d'un objectif de microscope permet de focaliser un faisceau laser incident afin de le coupler à l'entrée de la fibre optique. Dans notre cas, la longueur d'onde du laser est fixée entre 425 et 500 nm afin de concorder avec la plage d'utilisation de la fibre. Comme avec la source de lumière blanche (dont le fonctionnement a été expliqué au cours du chapitre 2), la lumière émise par la pointe éclaire

l'échantillon et permet la visualisation de la surface de l'échantillon avec la caméra CCD amovible.

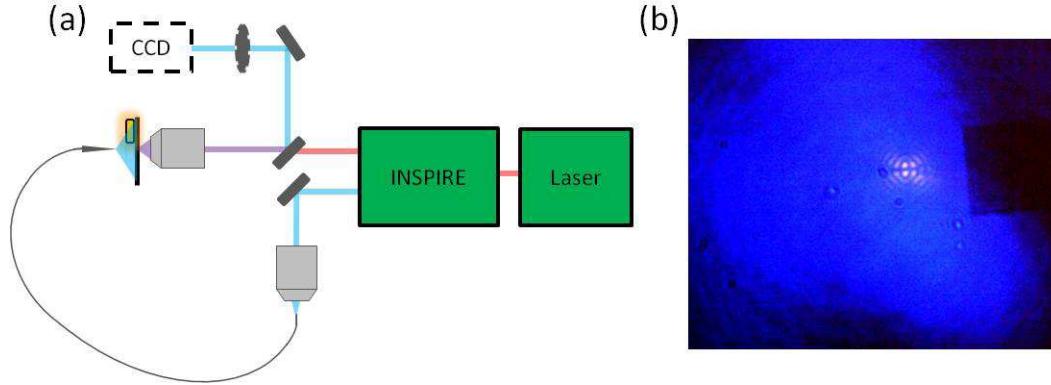


FIGURE 4.19 – (a) Schéma du dispositif expérimental pour l'injection du laser dans la fibre optique du SNOM et (b) image CCD de l'échantillon éclairé en transmission par la pointe (le faisceau laser fondamental est également visible sur l'image).

Par ailleurs, comme montré en figure 4.19 (b), l'injection permet de déterminer la position de la pointe et de réaliser un premier alignement de la pointe, de l'échantillon et du faisceau laser fondamental à 850 nm.

Caractérisation optique de la pointe

Afin de caractériser le signal en sortie de fibre, le spectre et la cartographie présentés en figure 4.20 ont été mesurés. Pour cela, un faisceau laser, de longueur d'onde 500 nm, a été injecté dans la fibre. Puis après avoir amené la pointe en champ proche, le signal émis par cette dernière est collecté par l'objectif de microscope à immersion et acheminé jusqu'au détecteur. En scannant le monochromateur entre des longueurs d'onde de 400 nm et 650 nm, le spectre de la figure 4.20 (a) est dans un premier temps obtenu. Un important signal est mesuré à une longueur d'onde de 500 nm, comme attendu. A noter qu'aucun signal de fluorescence n'est observé dans cette gamme spectrale, nous assurant que les signaux de SHG détectés dans cette fenêtre ne seront pas altérés par des signaux parasites.

La cartographie de la figure 4.20 (b) a quant à elle été acquise en scannant la pointe devant l'objectif de collection et en détectant le signal à 500 nm. Cette méthode nous permet de nous assurer du bon alignement de la pointe optique et de l'objectif de collection.

Afin de caractériser complètement la pointe, je me suis également assurée qu'aucun signal de SHG n'était généré par la fibre seule. Pour cela, j'ai focalisé le faisceau laser fondamental à 850 nm sur la pointe en champ proche et fixé le monochromateur à une longueur d'onde de 425 nm. Plusieurs fibres et plusieurs longueurs d'onde d'excitation ont été étudiées, sans qu'aucun signal SHG n'ait été détecté.

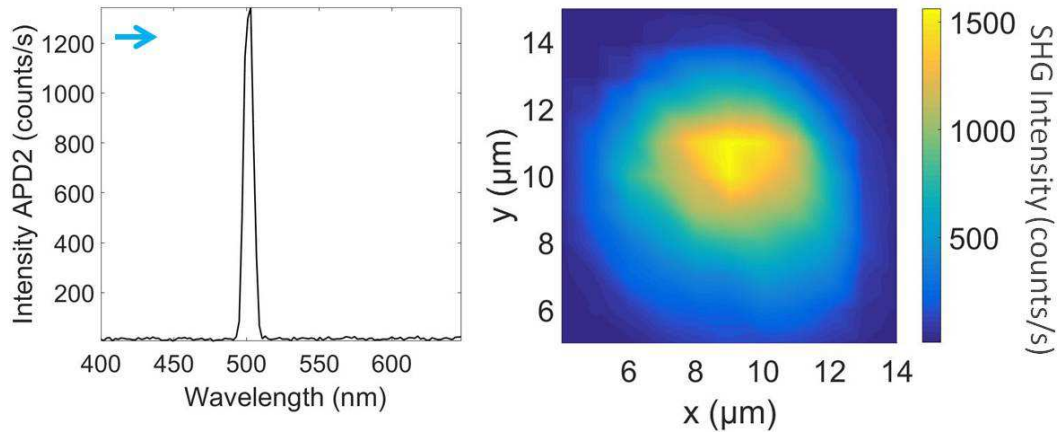


FIGURE 4.20 – Caractérisation du signal en sortie de pointe optique. (a) Spectre en fonction de la longueur d’onde de détection et (b) cartographie du signal pour une détection à 500 nm. La polarisation de détection du signal optique est indiquée par la flèche bleue.

3.4 Vers l’élaboration de structures hybrides en champ proche

Après avoir mis en place le microscope SNOM sur le dispositif expérimental et vérifié son bon fonctionnement en réalisant des topographies de nanostructures, le microscope a été utilisé pour manipuler en champ proche des nanocristaux non-linéaires afin de les coupler à des structures métalliques. Plusieurs stratégies ont été étudiées : déplacer les nanocristaux en les poussant avec la pointe, accrocher les nanocristaux sur la pointe puis venir les redéposer à un endroit stratégique, mais aussi développer des pointes nanostructurées.

Dans la littérature, Roch *et al.* [174] ont par exemple utilisé cette technique de manipulation en champ proche pour confectionner des dimères en or tout en contrôlant précisément la distance entre les particules. Au laboratoire, le déplacement de nano-objets à l’aide d’un SNOM a été mis en place initialement par le groupe de Serge Huant (co-directeur de thèse) sur un autre dispositif expérimental pour manipuler des nanodiamants à proximité d’une surface plasmonique [175, 176]. C’est en se basant sur cette expertise, que j’ai essayé à mon tour de mettre au point cette technique expérimentale pour la manipulation des nanocristaux non-linéaires.

Déplacement de nanocristaux

Comme illustré sur le schéma de principe de la figure 4.21, la première stratégie pour déplacer les nanocristaux est d’utiliser la pointe pour pousser les nanocristaux dans une direction et d’une distance souhaitée.

Cette manipulation comporte trois étapes. La première consiste à repérer un nanocristal à proximité d’une structure métallique et à aligner la pointe optique avec ce cristal à l’aide de la caméra CCD ou de topographies. Ensuite, en réalisant une approche, la pointe est positionnée en champ proche et à proximité immédiate

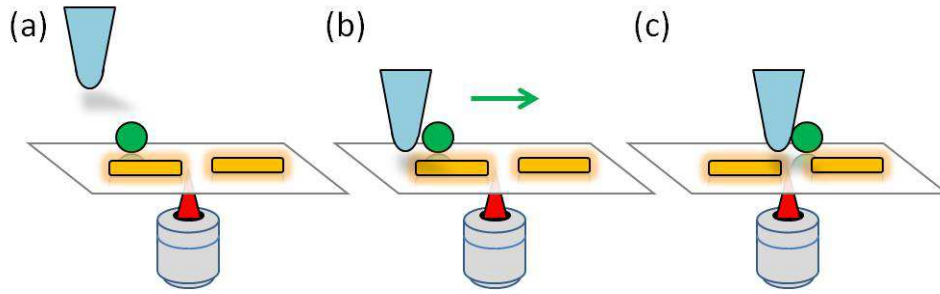


FIGURE 4.21 – Schéma de principe de déplacement de nanocristaux en les poussant avec la pointe. La manipulation se fait en trois étapes : (a) repérage d'un nanocristal et alignement de la pointe optique, (b) approche de la pointe en champ proche à proximité immédiate du nanocristal à déplacer, (c) déplacement du nanocristal par contact.

du nanocristal. Pour finir, après avoir arrêté l'asservissement, on déplace la pointe dans une direction et d'une distance souhaitée afin de déplacer le nanocristal en rentrant en contact avec ce dernier.

La figure 4.22 montre le déplacement d'un nanocristal de $La(IO_3)_3$ par la pointe du SNOM. Les images CCD, figure 4.22 ((a) et (b)), prises avant et après déplacement, montrent que le nanocristal a bien été déplacé d'un peu plus de 7 micromètres vers la droite. Nous avons également caractérisé l'émission SHG du nanocristal avant et après déplacement, afin de nous assurer que le nanocristal ne subit pas de dégradation pendant le déplacement et que son orientation n'est pas modifiée. Les courbes en polarisation, figure 4.22 ((e) et (f)), montrent que dans les deux cas le nanocristal émet préférentiellement un signal SHG selon l'axe x indiquant que son orientation cristalline n'a pas été drastiquement modifiée lors de son déplacement. De plus, l'intensité SHG émise par le nanocristal est du même ordre de grandeur avant et après sa manipulation comme mis en avant par les cartographies du signal SHG, figure 4.22 ((c) et (d)).

Ces mesures ont été réalisées sur plusieurs nanocristaux de $La(IO_3)_3$ et de KTP, tous indiquant que l'orientation du cristal n'est pas modifiée lors de la manipulation.

Avec cette technique, j'ai ensuite tenté de réaliser une structure hybride en déplaçant un nanocristal de KTP dans le gap d'un dimère en aluminium composé de deux nanoantennes de 400 nm de long chacune et séparées par un gap de 400 nm.

L'image de la figure 4.23(a) a été prise avec la caméra CCD avant l'expérience. Un nanocristal (repéré par la flèche jaune) et le dimère en aluminium (repéré par la flèche orange) se trouvent à proximité. La réponse SHG de ces deux éléments a été caractérisée par la réalisation de cartographies, montrées sur les figures 4.23 ((a)) et (b)). Dans les deux cas, l'intensité SHG mesurée s'élève à une centaine de photons par seconde.

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

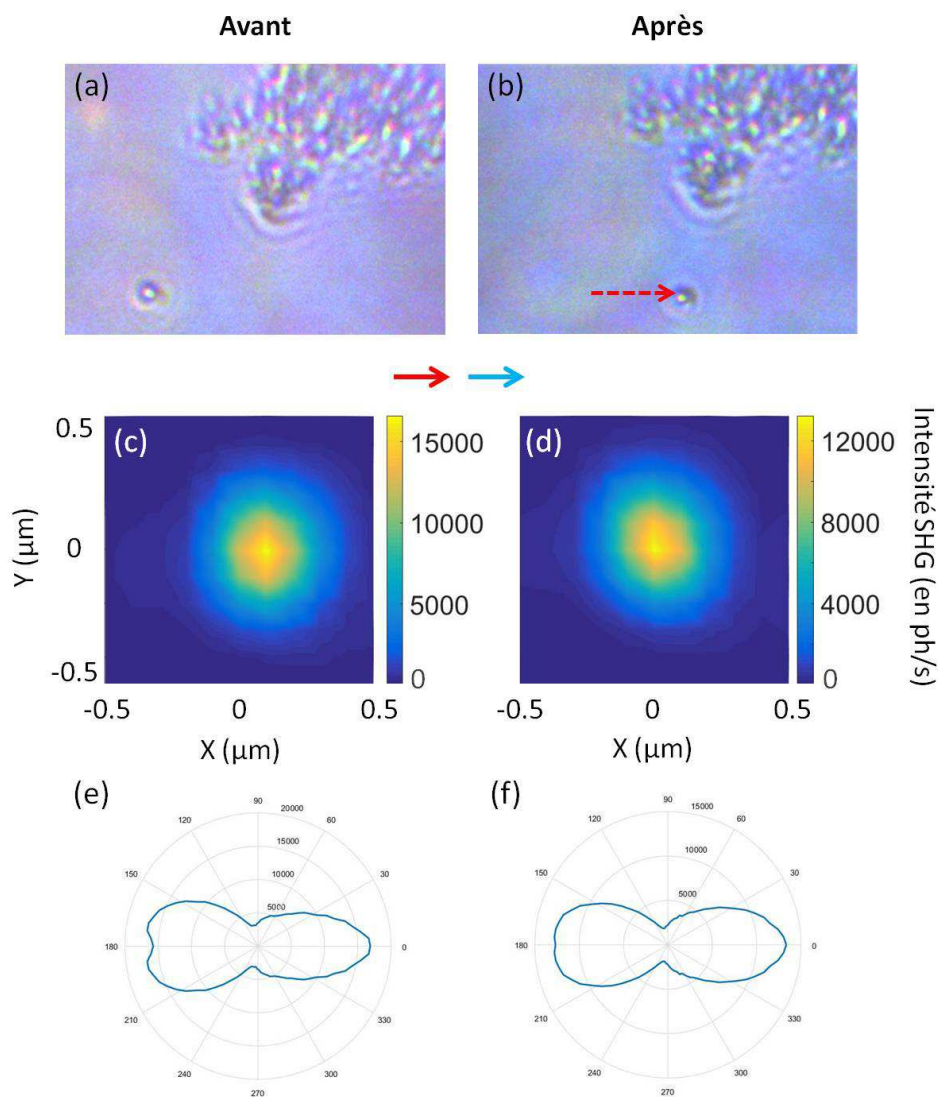


FIGURE 4.22 – Déplacement d'un nanocrystal de $La(IO_3)_3$ avec la pointe du SNOM et caractérisation du signal SHG émis par le nanocrystal avant (droite) et après (gauche) déplacement : (a) et (b) images CCD du nanocrystal déplacé, (c) et (d) cartographies de la réponse SHG pour des polarisations d'excitation et de détection (flèche rouge et bleue, respectivement) parallèles, (e) et (f) mesures de l'intensité SHG en fonction de la polarisation d'excitation.

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

Après l'étape de déplacement avec la pointe du SNOM, une nouvelle cartographie SHG, présentée en figure 4.23 (d), a été réalisée. L'intensité SHG mesurée sur la structure après déplacement est nettement supérieure et atteint 2000 photons par seconde. Pour s'assurer de la réussite de l'expérience, une caractérisation AFM a été effectuée. L'image obtenue, figure 4.23 (c), montre alors nettement que le déplacement n'a pas permis de réaliser une structure hybride. En effet, dans ce cas, la pointe a touché une des deux antennes provoquant l'altération du dimère en aluminium. Même si l'intensité harmonique émise par la nanostructure est plus importante après déplacement, cette technique de fabrication nécessite une caractérisation AFM après chaque tentative pour s'assurer de la validité des résultats obtenus.

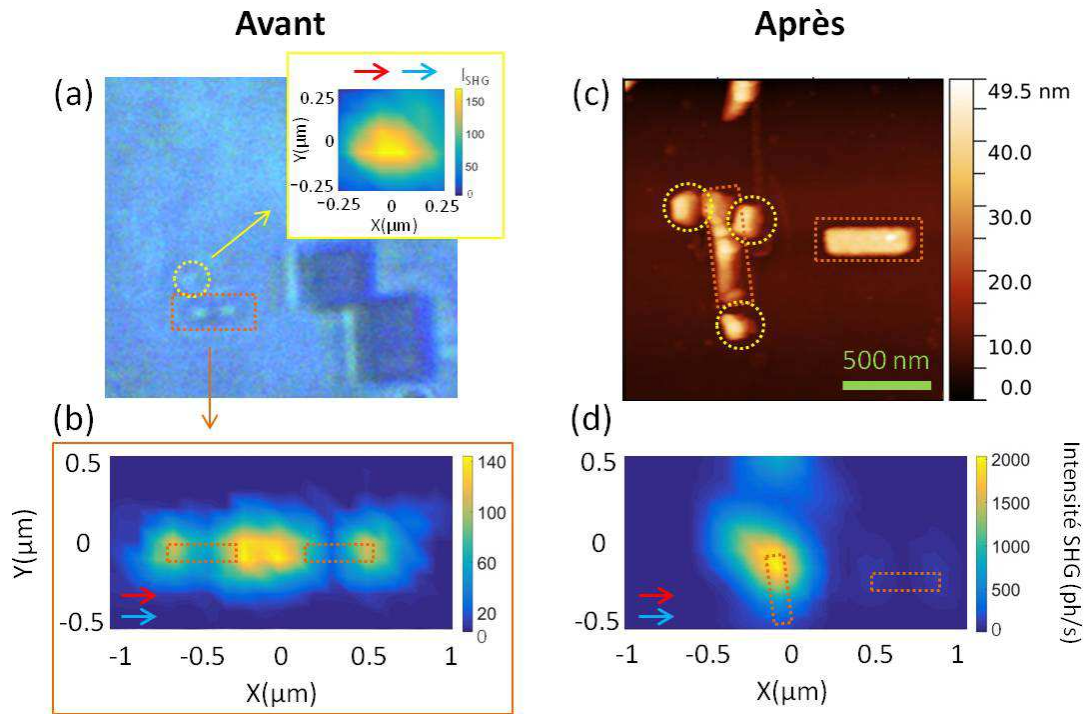


FIGURE 4.23 – Essai de réalisation de structure hybride par déplacement en champ proche d'un nanocrystal : (a) image CCD de la configuration initiale (la flèche orange repère le dimère en aluminium de 400 nm de long et de 400 nm de gap et la flèche jaune un nanocrystal de KTP d'une centaine de nanomètres de diamètre) avec en insert la cartographie de la réponse SHG du nanocrystal seul, (c) image AFM après déplacement du nanocrystal, (b) et (d) cartographies SHG de la structure avant et après déplacement, respectivement.

Un grand nombre d'essais a été réalisé avec cette technique, mais aucune structure hybride n'a malheureusement pu être réalisée. Nous avons tout de même pu mettre en avant le fait que cette technique de déplacement permet de préserver l'intégrité et l'orientation du nanocrystal, deux éléments essentiels. Cependant, beaucoup d'autres tests doivent être réalisés afin de démontrer la capacité de

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

cette technique a élaborer une structure hybride. La principale difficulté de cette technique est la fragilité de la pointe. En effet, lors du contact avec les nanocristaux, cette dernière est très rapidement détériorée ne permettant plus d'atteindre la précision nécessaire à ce type d'expérience.

Par manque de temps, plusieurs pistes restent encore à explorer pour améliorer la technique comme ajuster la vitesse de déplacement de la pointe ou encore la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Accroche et dépôt de nanocristaux

Une autre idée pour déplacer les nanocristaux en champ proche est de les accrocher à la pointe avant de les redéposer à un endroit donné. Le schéma de principe de la figure 4.24 montre les différentes étapes suivies pour opérer ce type de manipulation.

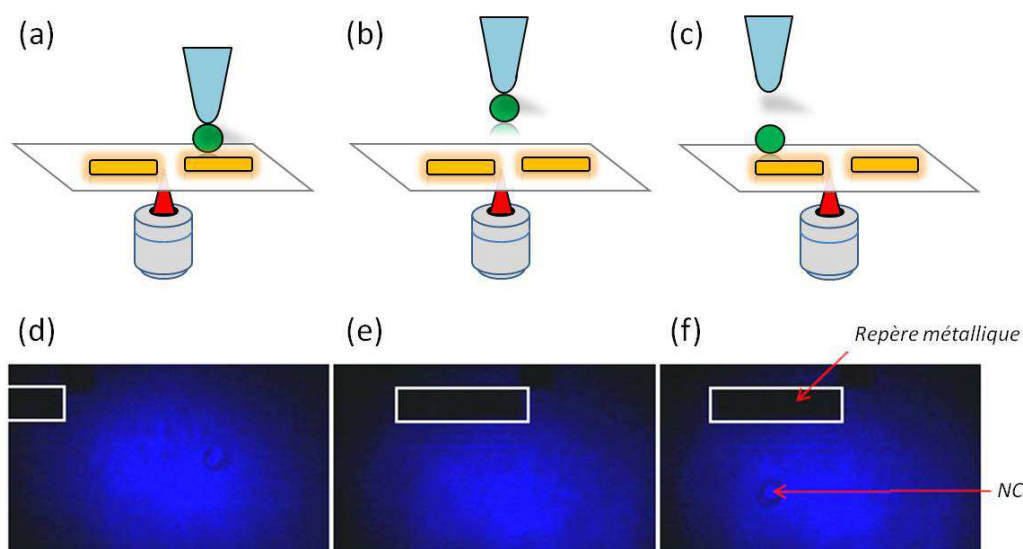


FIGURE 4.24 – Schéma de principe d'une accroche et d'un redépôt d'un nanocristal avec la pointe. La manipulation se fait en trois étapes : (a) approche de la pointe jusqu'au contact avec le nanocristal, (b) déplacement latéral de la pointe au-dessus de l'échantillon, (c) nouvelle approche pour redéposer le nanocristal. (d)-(f) Images CCD montrant l'accroche puis le dépôt d'un nanocristal du KTP avec la pointe du SNOM.

Tout d'abord, il est nécessaire d'approcher précautionneusement la pointe jusqu'au contact avec un nanocristal préalablement repéré à la CCD. Les forces électrostatiques permettent ensuite l'accroche du nanocristal au bout de la pointe. A l'endroit souhaité, une nouvelle approche de la pointe provoque ensuite le décrochage le cristal.

Les images CCD présentées en figure 4.24 montrent le résultat d'une expérience d'accroche réalisée avec un nanocristal de KTP d'une centaine de nanomètres de diamètre. Sur l'image (d), nous pouvons visualiser la configuration initiale, avec un nanocristal à proximité d'un marquage en métal (encadré par un rectangle blanc pour plus de clarté). Après approche de la pointe, nous voyons sur l'image (e) que le nanocristal a disparu indiquant qu'il se trouve à l'apex de la sonde du microscope. Après redépôt, le nanocristal a été déplacé de quelques micromètres vers la gauche (f). Ce test a été réitéré sur d'autres nanocristaux de même dimension afin de s'assurer de la reproductibilité de la technique.

Bilan

Même si l'élaboration d'une structure hybride en champ proche n'a pas été réalisée au cours de cette thèse, le travail mené ici a permis de mettre en place le dispositif de microscopie en champ proche sur le montage expérimental. Le déplacement de nano-objets, étape cruciale dans le protocole d'élaboration d'une structure hybride, est désormais possible, soit par contact avec la pointe, soit par accroche/dépôt. De plus, le SNOM offre également de nouvelles possibilités pour étudier la distribution de la réponse harmonique des structures métalliques en champ proche, soit en excitant la structure par la pointe [177], soit en collectant le signal en champ proche [178].

3.5 Développement de pointes nanostructurées

Pour tenter d'aller plus loin, nous avons également, dans le cadre de cette thèse, mis au point une technique de fabrication de pointes optiques nanostructurées [179, 180, 181]. L'idée est ici de concevoir une pointe optique effilée possédant à son apex une nanostructure plasmonique. L'objectif de ce type de fibre est de permettre la réalisation d'une structure hybride en approchant directement la pointe à proximité d'un nanocristal non-linéaire préalablement déposé sur un substrat en verre. Ainsi, dans cette configuration, une même structure plasmonique peut être potentiellement réutilisée pour étudier l'exaltation du processus de SHG dans différents nanocristaux.

La fabrication de ce type de pointe a été réalisée par Jean-François Motte et Gwenaëlle Julie à l'Institut Néel. Brièvement, la méthode de fabrication, pour confectionner une pointe possédant un dimère en aluminium doublement résonant (200 nm de long/ 100 nm de large/ 35 nm d'épaisseur) à son apex, consiste tout d'abord à sectionner le bout d'une fibre optique effilée (obtenue par la méthode d'attaque chimique décrite dans le paragraphe précédent) afin d'obtenir une surface plane à l'apex de la fibre dont le diamètre est légèrement supérieur aux dimensions de la nanostructure plasmonique souhaitée. Cette étape est réalisée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (abrégé FIB pour *Focused Ion Beam*). Cet instrument permet la destruction locale de surface en focalisant un faisceau ionique. Ensuite, une étape de métallisation permet de recouvrir la pointe d'une couche de 35 nm d'aluminium (des détails sur la technique de métallisation des pointes

3. MISE EN PLACE DU MICROSCOPE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

sont donnés dans les références [169, 182]). Puis, en utilisant à nouveau le FIB, le métal est retiré progressivement pour à nouveau mettre à nu la fibre optique sur quelques micromètres et surtout graver l'apex de la pointe afin de faire apparaître les deux antennes en aluminium.

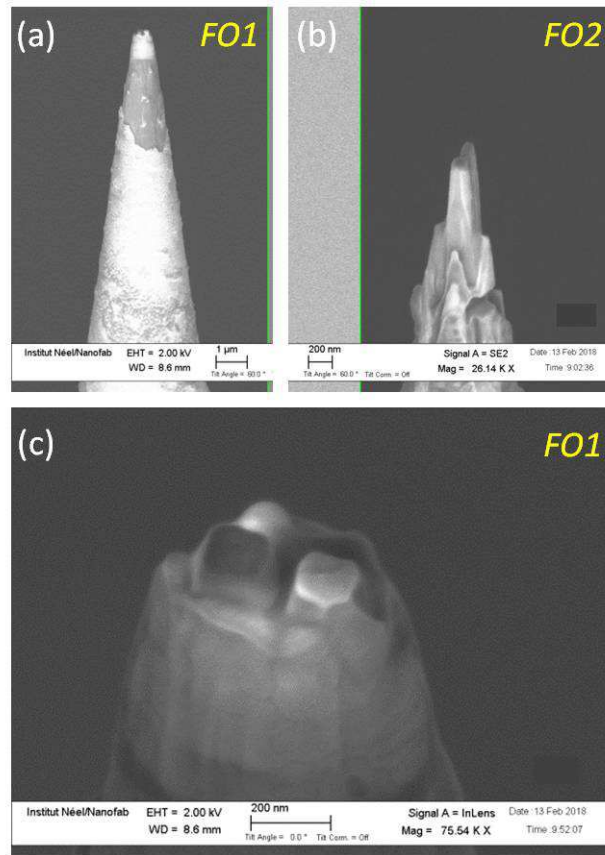


FIGURE 4.25 – Images SEM des pointes optiques possédant une structure en aluminium doublement résonante à leur apex. (a) et (c) images SEM de la fibre FO1 et (b) de la pointe fibre FO2.

Les images SEM, présentées en figure 4.25, montrent les deux premières fibres, nommées FO1 et FO2, obtenues par cette technique. Ces tout premiers résultats sont encourageants. En effet, les deux pointes obtenues présentent bien les deux antennes métalliques souhaitées à leur apex. L'image (c) montre que les structures possèdent une forme rectangulaire et des dimensions acceptables. De plus, nous observons sur la figure 4.25(a) que cette technique permet d'enlever le métal des parois de la fibre proprement : peu de résidu de métal est observé sur les quelques micromètres dégagés et le manteau de la fibre semble peu affecté par ce processus. Retirer l'excès de métal est essentiel pour ne pas polluer le signal de SHG potentiellement émis par la structure plasmonique.

Ces pointes étant les premières réalisées, quelques défauts sont tout de même observés. L'image (b) montre par exemple que lors de la gravure du métal pour

faire apparaître les nanoantennes, le faisceau ionique a également attaqué la fibre d'où l'apparition de ces deux pics en bout de pointe fragilisant significativement la pointe. Par ailleurs, dans le cas de la pointe FO1, l'image SEM de la figure 4.25 (c) montre une différence de couleur entre les deux antennes. Cette observation peut signifier une différence de matériau indiquant alors qu'une seule des deux antennes serait recouverte d'aluminium.

Malgré ces défauts, j'ai tout de même tenté de mettre en évidence le signal SHG généré par ces nanostructures plasmoniques en bout de pointe. L'idée fut alors de coller ces pointes sur des diapasons afin de les amener dans le champ proche de la surface d'une lame de verre. Puis, en jouant sur la position de l'objectif d'excitation et de collection, j'ai tenté d'observer le signal SHG émis par ces pointes. Malheureusement, aucune des deux pointes nanostructurées n'a permis l'observation du processus non-linéaire... Ces essais de réalisation de pointes nanostructurées ont été les premiers à être réalisés à l'Institut Néel. Même si d'autres tests vont être nécessaires pour obtenir une pointe répondant en SHG, le résultat obtenu ici reste très encourageant pour la suite.

4 Conclusion

Afin de confectionner une nanostructure hybride efficace pour le processus de SHG, il est nécessaire de disposer d'une nanostructure métallique exaltant fortement le champ électrique local, d'un nanocrystal possédant une grande efficacité non-linéaire et d'une technique de fabrication pour assembler ces deux éléments.

Nous avons, au cours de ce chapitre, démontré la capacité des nanoantennes en aluminium à atteindre un régime de double résonance permettant d'exalter davantage le champ électrique local. De plus, dans cette nanoantenne, l'émission en champ lointain du signal SHG a été optimisée en accordant la symétrie des modes plasmons à l'excitation et à l'émission. Cette nanostructure semble être une candidate idéale pour la réalisation d'une structure hybride.

Ensuite, nous avons étudié la réponse SHG de nanocristaux d'iodates de lanthane. Pour la première fois, nous avons montré la faculté de ce matériau à générer un signal SHG à l'échelle nanométrique en réalisant des expériences sur particules uniques. De plus, nous avons mesuré sur ce milieu une intensité SHG du même ordre de grandeur que celle mesurée sur les nanocristaux de KTP, révélant la forte efficacité de conversion de ces iodates métalliques. Par la suite, il sera toutefois nécessaire de réitérer ces expériences sur un plus grand nombre de nanocristaux afin de quantifier plus précisément l'intensité SHG en fonction du volume du milieu non-linéaire. Du plus, l'intensité SHG générée est sensible aux polarisations d'excitation et de détection choisies indiquant que les valeurs du tenseur non-linéaire sont plus importantes selon certaines directions. Une étude plus complète de ces nanocristaux permettrait alors d'obtenir davantage d'informations sur ces directions privilégiées.

4. CONCLUSION

Enfin, nous nous sommes intéressés au développement d'une nouvelle méthode d'élaboration des structures hybrides en utilisant un microscope optique en champ proche. Le microscope optique est désormais mis en place et fonctionnel sur le dispositif expérimental. Des premiers tests ont été réalisés afin de montrer la possibilité d'utiliser le SNOM pour déplacer ou attraper des nanocristaux. Nous avons de plus montré, avec ces expériences, que l'orientation du nanocristal déplacé n'était pas modifiée au cours du processus, un point important pour la réalisation d'une structure hybride efficace. Pour aller plus loin, un travail de développement expérimental est cependant encore nécessaire afin de gagner en précision et en stabilité. Dans le cadre de cette thèse, nous avons également réalisé les premiers essais de fabrication de pointes nanostructurées, c'est-à-dire possédant à leurs apex une nanostructure plasmonique. Même si la méthode de fabrication doit être perfectionnée pour obtenir des pointes générant un signal de SHG, les images SEM obtenues sur ces premières pointes sont encourageantes.

Conclusion

L'objet du travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur la caractérisation du processus de génération de second harmonique dans des nanostructures plasmoniques. Plusieurs aspects de la plasmonique non-linéaire ont été abordés, aussi bien d'un point de vue fondamental, avec l'étude de l'origine de la réponse harmonique dans les métaux, que d'un point de vue technique, avec le développement d'une nouvelle méthode de fabrication des nanostructures hybrides métal/diélectrique.

Tout d'abord, durant cette thèse la mise en place du dispositif expérimental permettant de mesurer la réponse non-linéaire de nanostructures plasmoniques individuelles a été finalisée. Ce dispositif a été utilisé pour obtenir l'intégralité des résultats de SHG présentée dans ce manuscrit mais est également désormais fonctionnel pour l'étude des autres processus non-linéaires du second ordre tels que la SFG ou la SPDC.

En révélant la répartition du signal de SHG dans des nanoantennes plasmoniques, le dispositif expérimental a tout d'abord été utilisé pour étudier l'origine de ce signal non-linéaire dans les métaux. Alors que l'hypothèse communément admise consiste à privilégier la contribution surfacique, nous avons montré que dans le cas de nanoantennes en or excitées par un faisceau fortement focalisé, la contribution non-locale liée aux gradients de champs dans le volume de la nanostructure peut jouer un rôle déterminant et même dominer le processus de SHG. Nous avons également vu que ce résultat est très dépendant du métal utilisé, le processus de SHG dans les nanoantennes en aluminium étant quant à lui dominé par la contribution locale surfacique.

Nous avons ensuite souhaité étudier l'influence de la forme de la nanostructure métallique sur l'origine du processus. Grâce à une collaboration avec le laboratoire CEMES de Toulouse, nous avons mené une expérience de SHG sur des nanoprismes en or fabriqués par synthèse chimique. Malgré l'investissement mis dans cette étude, les résultats obtenus n'ont pas permis d'identifier clairement l'origine du signal en raison d'un mauvais accord entre l'expérience et les simulations numériques. La fabrication chimique des nanoprismes, les rendant monocristallins, pourrait être une cause probable de ce désaccord. Il serait alors intéressant de pouvoir réitérer les mesures expérimentales avec des nanoprismes de même dimensions mais fabriqués avec la technique de lithographie électronique.

Même si encore beaucoup de questionnements se posent sur l'origine du processus de SHG dans les métaux, ce travail de thèse a permis d'apporter de nou-

veaux éléments dans la compréhension des mécanismes physiques intervenant dans la génération de ce processus non-linéaire. Pour compléter cette étude, il serait également intéressant d'étudier le lien entre l'origine du signal de SHG et la focalisation du faisceau incident afin de déterminer l'impact de la focalisation sur la contribution volumique, notamment avec la création plus ou moins prononcée de gradients de champs dans le volume.

Le second aspect abordé dans cette thèse est l'exaltation du signal de SHG dans les nanostructures plasmoniques. En effet, augmenter l'efficacité de conversion de fréquence des nanostructures métalliques est un enjeu majeur de la plasmonique non-linéaire. Pour cela, deux options : exalter la non-linéarité des nanostructures en réalisant des phénomènes de multi-résonances ou élaborer une structure hybride. Les deux techniques ont été abordées dans le manuscrit.

Tout d'abord, nous avons montré que l'aluminium en supportant des résonances plasmoniques à courtes longueurs d'onde permettait de réaliser une structure métallique doublement résonante dans le spectre visible. Nous avons ainsi mis au point une nanoantenne en aluminium compacte, de 225 nm de long, à la fois en résonance à la fréquence fondamentale, soit 850 nm, et harmonique, soit 425 nm. De manière plus intéressante, cette nanoantenne permet également de coupler ce régime de double résonance à un phénomène d'accord des modes optimisant l'émission de l'intensité SHG. Ainsi, un facteur d'exaltation de 36 a été obtenu par rapport à une antenne hors résonance.

Comme mentionné précédemment, la seconde technique pour exalter les processus non-linéaires dans les structures plasmoniques consiste à coupler une nanoantenne métallique et un nanocristal non-linéaire. Pour le moment, dans la littérature, l'exaltation du signal SHG par ce type de structure n'a pas été montrée expérimentalement. En cause, la difficulté d'élaborer une structure hybride dont l'orientation du nanocristal et sa position par rapport au métal ont été optimisées. Ici, notre objectif était d'apporter de nouveaux éléments pour tenter de confectionner une structure hybride efficace. De ce fait, deux études ont été menées : la première sur la réponse SHG des nanocristaux de $La(IO_3)_3$ et la mise au point d'une nouvelle méthode de fabrication des structures hybrides en utilisant un microscope optique en champ proche.

La première partie consistait donc à évaluer la capacité des nanocristaux de $La(IO_3)_3$ à intégrer une structure hybride. Le choix de ces nanocristaux a été motivé par les bons résultats de SHG obtenus sur des poudres qui révélaient la forte non-linéarité intrinsèque à ce milieu. Nous avons donc réalisé les premières mesures de SHG sur nanocristaux isolés et avons comparé les intensités SHG obtenues avec celles émises par des nanocristaux de référence, le KTP.

Cette thèse a finalement permis de compléter le dispositif expérimental avec la mise en place d'un microscope optique en champ proche. Ce microscope, capable d'amener et de maintenir une sonde locale dans le champ proche d'un échantillon,

a été utilisé pour manipuler les nanocristaux non-linéaires au voisinage de nanostructures plasmoniques et ainsi pouvoir élaborer des structures plasmoniques hybrides. Même si ce travail n'a pas abouti à l'élaboration d'une structure hybride, des premiers essais ont été réalisés et ont permis de mettre en avant le potentiel de cet instrument pour déplacer les nanocristaux sans modifier leur orientation, mais aussi pour accrocher puis redéposer un nanocristal à un endroit souhaité. Beaucoup de développement reste à réaliser afin de gagner en précision et en stabilité. La fabrication des premières pointes nanostructurées semble également prometteuse pour pouvoir à l'avenir réaliser des expériences permettant de sonder le champ proche de milieux non-linéaires avec une pointe possédant une forte exaltation du champ électrique à son apex.

CONCLUSION

Bibliographie

- [1] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*. Orlando, FL, USA : Academic Press, Inc., 3rd ed., 2008.
- [2] N. Bloembergen, *Nonlinear optics*. World Scientific, 1996.
- [3] D. C. Burnham and D. L. Weinberg, “Observation of simultaneity in parametric production of optical photon pairs,” *Physical Review Letters*, vol. 25, no. 2, p. 84, 1970.
- [4] P. G. Kwiat, K. Mattle, H. Weinfurter, A. Zeilinger, A. V. Sergienko, and Y. Shih, “New high-intensity source of polarization-entangled photon pairs,” *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 24, p. 4337, 1995.
- [5] A. Ling, A. Lamas-Linares, and C. Kurtsiefer, “Absolute emission rates of spontaneous parametric down-conversion into single transverse gaussian modes,” *Physical Review A*, vol. 77, no. 4, p. 043834, 2008.
- [6] V. Kerry, *Optical microcavities*, vol. 5. World Scientific, 2004.
- [7] J. S. Levy, M. A. Foster, A. L. Gaeta, and M. Lipson, “Harmonic generation in silicon nitride ring resonators,” *Optics express*, vol. 19, no. 12, pp. 11415–11421, 2011.
- [8] M. Liscidini and L. C. Andreani, “Second-harmonic generation in doubly resonant microcavities with periodic dielectric mirrors,” *Physical Review E*, vol. 73, no. 1, p. 016613, 2006.
- [9] V. S. Ilchenko, A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, and L. Maleki, “Nonlinear optics and crystalline whispering gallery mode cavities,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 4, p. 043903, 2004.
- [10] S. A. Maier, *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [11] T. V. Shahbazyan and M. I. Stockman, *Plasmonics : theory and applications*. Springer, 2013.
- [12] T. Chung, S.-Y. Lee, E. Y. Song, H. Chun, and B. Lee, “Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing,” *Sensors*, vol. 11, no. 11, pp. 10907–10929, 2011.
- [13] B. S. Barizuddin S and G. S, “Plasmonic sensors for disease detection - a review,” *Journal of Nanomedicine Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 1–10, 2016.
- [14] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature materials*, vol. 9, no. 3, p. 205, 2010.

- [15] S. Pillai, , and M. Green, “Plasmonics for photovoltaic applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 9, pp. 1481–1486, 2010.
- [16] P. Cherukuri, E. S. Glazer, and S. A. Curley, “Targeted hyperthermia using metal nanoparticles,” *Advanced drug delivery reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 339–345, 2010.
- [17] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Au nanoparticles target cancer,” *nano today*, vol. 2, no. 1, pp. 18–29, 2007.
- [18] X. Huang, S. Xiao, D. Ye, J. Huangfu, Z. Wang, L. Ran, and L. Zhou, “Fractal plasmonic metamaterials for subwavelength imaging,” *Optics Express*, vol. 18, no. 10, pp. 10377–10387, 2010.
- [19] S. Kawata, “Plasmonics for nanoimaging and nanospectroscopy,” *Applied spectroscopy*, vol. 67, no. 2, pp. 117–125, 2013.
- [20] J.-Y. Courtois, “Optique non linéaire,” in *Collection de la Société Française d’Optique*, vol. 4, pp. 87–172, EDP Sciences, 1996.
- [21] M. Joffre, “Optique non-linéaire,” *Ecole Polytechnique*, 2003.
- [22] F. Hache, *Optique non linéaire*. EDP Sciences, 2017.
- [23] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 118–119, Aug 1961.
- [24] E. Garmire, “Nonlinear optics in daily life,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 30532–30544, Dec 2013.
- [25] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. Wiley, 1999.
- [26] B. Boulanger and J.-P. Fève, “Méthodes de caractérisation des propriétés optiques non linéaires de conversion de fréquence des cristaux,” in *Collection de la Société Française d’Optique*, vol. 8, pp. 99–132, EDP Sciences, 2003.
- [27] D. A. Kleinman, “Nonlinear dielectric polarization in optical media,” *Phys. Rev.*, vol. 126, pp. 1977–1979, Jun 1962.
- [28] Y. Zhang, Y. Leng, J. Liu, N. Ji, X. Duan, J. Li, X. Zhao, J. Wang, and H. Jiang, “Mechanism of hydrogen treatment in ktiopo 4 crystals at high temperature : experimental and first-principles studies,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 20, pp. 3793–3799, 2015.
- [29] L. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A.-M. Lepagnol-Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simonneau, *et al.*, “Single ktp nanocrystals as second-harmonic generation biolabels in cortical neurons,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, pp. 8466–8471, 2013.
- [30] A. Slablab, *Étude de la génération de rayonnement optique de seconde harmonique dans les systèmes nanométriques et fabrication des sondes optiques pour le champ proche*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2010.
- [31] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.

- [32] S. A. Maier and H. A. Atwater, "Plasmonics : Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 1, p. 10, 2005.
- [33] P. Drude, "Zur elektronentheorie der metalle," *Annalen der Physik*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [34] P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.
- [35] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum for plasmonics," *ACS nano*, vol. 8, no. 1, pp. 834–840, 2013.
- [36] A. D. Rakic, "intrinsic optical constants of rrsetai films : application to aluminum," *Energy*, vol. 4, p. 6.
- [37] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set : Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*. Elsevier, 1997.
- [38] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [39] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen," *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [40] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, and S. Zou, "Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy," *MRS Bulletin*, vol. 30, no. 5, p. 368–375, 2005.
- [41] J. Z. V. D. C.R. Yonzon, X. Zhang, "Surface-enhanced nanosensors," *Spectroscopy*, vol. 22, p. 4356, 2007.
- [42] H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson, "Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, pp. 1531–1534, Dec 1974.
- [43] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, pp. 398–410, Aug 1968.
- [44] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, "Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures," *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 849–856, Jul 1981.
- [45] M. Ethis de Corny, N. Chauvet, G. Laurent, M. Jeannin, L. Olgeirsson, A. Drezet, S. Huant, G. Dantelle, G. Nogues, and G. Bachelier, "Wave-mixing origin and optimization in single and compact aluminum nanoantennas," *ACS Photonics*, vol. 3, no. 10, pp. 1840–1846, 2016.
- [46] O. Muskens, V. Giannini, J. Sanchez-Gil, and J. Gomez Rivas, "Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas," *Nano letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2871–2875, 2007.

- [47] P. Biagioni, J.-S. Huang, and B. Hecht, “Nanoantennas for visible and infrared radiation,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 2, p. 024402, 2012.
- [48] M. Airola, Y. Liu, and S. Blair, “Second-harmonic generation from an array of sub-wavelength metal apertures,” *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 7, no. 2, p. S118, 2005.
- [49] P. Schön, N. Bonod, E. Devaux, J. Wenger, H. Rigneault, T. W. Ebbesen, and S. Brasselet, “Enhanced second-harmonic generation from individual metallic nanoapertures,” *Opt. Lett.*, vol. 35, pp. 4063–4065, Dec 2010.
- [50] X. L. J. Z. B. Wang, R.J. Liu and Z. Li, “Origin of shape resonance in second-harmonic generation from metallic nanohole arrays,” *Scientific reports*, no. 3, 2013.
- [51] J. Beermann and S. Bozhevolnyi, “Second-harmonic near-field optical microscopy of periodic nanoholes in metal films,” *Laser Physics Letters*, vol. 1, no. 12, p. 592, 2004.
- [52] T.-D. Onuta, M. Waegle, C. C. DuFort, W. L. Schaich, and B. Dragnea, “Optical field enhancement at cusps between adjacent nanoapertures,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 557–564, 2007. PMID : 17300212.
- [53] G. Hajisalem, A. Ahmed, Y. Pang, and R. Gordon, “Plasmon hybridization for enhanced nonlinear optical response,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 29923–29930, Dec 2012.
- [54] M. A. van der Veen, G. Rosolen, T. Verbiest, M. K. Vanbel, B. Maes, and B. Kolaric, “Nonlinear optical enhancement caused by a higher order multipole mode of metallic triangles,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 7, pp. 1576–1581, 2015.
- [55] K. D. Ko, A. Kumar, K. H. Fung, R. Ambekar, G. L. Liu, N. X. Fang, and K. C. Toussaint, “Nonlinear optical response from arrays of au bow-tie nanoantennas,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 1, pp. 61–65, 2011. PMID : 21105719.
- [56] J. M. Kontio, H. Husu, J. Simonen, M. J. Huttunen, J. Tommila, M. Pessa, and M. Kauranen, “Nanoimprint fabrication of gold nanocones with 10 nm tips for enhanced optical interactions,” *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 1979–1981, Jul 2009.
- [57] G. Bautista, M. J. Huttunen, J. M. Kontio, J. Simonen, and M. Kauranen, “Third- and second-harmonic generation microscopy of individual metal nanocones using cylindrical vector beams,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 21918–21923, Sep 2013.
- [58] Y. Zhang, N. K. Grady, C. Ayala-Orozco, and N. J. Halas, “Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5519–5523, 2011. PMID : 22043857.
- [59] J. Butet, J. Duboisset, G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, and P.-F. Brevet, “Optical second harmonic generation of single metallic

- nanoparticles embedded in a homogeneous medium,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1717–1721, 2010.
- [60] N. Kumar Balla, C. Rendon-Barraza, L. M. Hoang, P. Karpinski, E. Bermudez-Urena, and S. Brasselet, “Polarized nonlinear nanoscopy of metal nanostructures,” *ACS photonics*, vol. 4, no. 2, pp. 292–301, 2017.
- [61] J. Lee, M. Tymchenko, C. Argyropoulos, P.-Y. Chen, F. Lu, F. Demmerle, G. Boehm, M.-C. Amann, A. Alu, and M. A. Belkin, “Giant nonlinear response from plasmonic metasurfaces coupled to intersubband transitions,” *Nature*, vol. 511, no. 7507, p. 65, 2014.
- [62] A. Krasnok, M. Tymchenko, and A. Alù, “Nonlinear metasurfaces : a paradigm shift in nonlinear optics,” *Materials Today*, vol. 21, no. 1, pp. 8 – 21, 2018.
- [63] P.-Y. Chen, C. Argyropoulos, G. D’Aguanno, and A. Alù, “Enhanced second-harmonic generation by metasurface nanomixer and nanocavity,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 8, pp. 1000–1006, 2015.
- [64] N. I. Zheludev and V. I. Emel’yanov, “Phase matched second harmonic generation from nanostructured metallic surfaces,” *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 6, no. 1, p. 26, 2004.
- [65] A. Nahata, R. A. Linke, T. Ishi, and K. Ohashi, “Enhanced nonlinear optical conversion from a periodically nanostructured metal film,” *Optics letters*, vol. 28, no. 6, pp. 423–425, 2003.
- [66] S. Lan, S. Rodrigues, Y. Cui, L. Kang, and W. Cai, “Electrically tunable harmonic generation of light from plasmonic structures in electrolytes,” *Nano letters*, vol. 16, no. 8, pp. 5074–5079, 2016.
- [67] 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*, vol. 12, no. 5, p. 426, 2013.
- [68] T. Hanke, J. Cesar, V. Knittel, A. Trügler, U. Hohenester, A. Leitenstorfer, and R. Bratschitsch, “Tailoring spatiotemporal light confinement in single plasmonic nanoantennas,” *Nano letters*, vol. 12, no. 2, pp. 992–996, 2012.
- [69] J. Butet, K. Thyagarajan, and O. J. F. Martin, “Ultrasensitive optical shape characterization of gold nanoantennas using second harmonic generation,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1787–1792, 2013. PMID : 23458149.
- [70] R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim, and N. F. Scherer, “Correlating second harmonic optical responses of single ag nanoparticles with morphology,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 36, pp. 12482–12483, 2005. PMID : 16144383.
- [71] R. Czaplicki, J. Makitalo, R. Siikanen, H. Husu, J. Lehtolahti, M. Kuitinen, and M. Kauranen, “Second-harmonic generation from metal nanoparticles : resonance enhancement versus particle geometry,” *Nano letters*, vol. 15, no. 1, pp. 530–534, 2014.

- [72] A. Benedetti, M. Centini, C. Sibilia, and M. Bertolotti, “Engineering the second harmonic generation pattern from coupled gold nanowires,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 27, pp. 408–416, Mar 2010.
- [73] A. Slablab, L. L. Xuan, M. Zielinski, Y. de Wilde, V. Jacques, D. Chauvat, and J.-F. Roch, “Second-harmonic generation from coupled plasmon modes in a single dimer of gold nanospheres,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 220–227, Jan 2012.
- [74] B. C. Yildiz, M. E. Tasgin, M. K. Abak, S. Coskun, H. E. Unalan, and A. Bek, “Enhanced second harmonic generation from coupled asymmetric plasmonic metal nanostructures,” *Journal of Optics*, vol. 17, no. 12, p. 125005, 2015.
- [75] M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Großmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. De Angelis, G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, *et al.*, “Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 5, p. 412, 2015.
- [76] H. Fischer and O. J. F. Martin, “Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas,” *Opt. Express*, vol. 16, pp. 9144–9154, Jun 2008.
- [77] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. Moerner, “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna,” *Nature Photonics*, vol. 3, no. 11, p. 654, 2009.
- [78] B. J. Roxworthy, K. D. Ko, A. Kumar, K. H. Fung, E. K. Chow, G. L. Liu, N. X. Fang, and K. C. Toussaint Jr, “Application of plasmonic bowtie nanoantenna arrays for optical trapping, stacking, and sorting,” *Nano letters*, vol. 12, no. 2, pp. 796–801, 2012.
- [79] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. García de Abajo, B. K. Kelley, and T. Mallouk, “Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 235420, Jun 2005.
- [80] S. Campione, S. M. Adams, R. Ragan, and F. Capolino, “Comparison of electric field enhancements : Linear and triangular oligomers versus hexagonal arrays of plasmonic nanospheres,” *Opt. Express*, vol. 21, pp. 7957–7973, Apr 2013.
- [81] A. García-Martín, D. R. Ward, D. Natelson, and J. C. Cuevas, “Field enhancement in subnanometer metallic gaps,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 193404, May 2011.
- [82] Y. Huang, L. Ma, M. Hou, J. Li, Z. Xie, and Z. Zhang, “Hybridized plasmon modes and near-field enhancement of metallic nanoparticle-dimer on a mirror,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 30011, 2016.
- [83] M. Danckwerts and L. Novotny, “Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 026104, Jan 2007.
- [84] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quidant, “Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 116805, Sep 2008.

-
- [85] J. Berthelot, G. Bachelier, M. Song, P. Rai, G. C. des Francs, A. Dereux, and A. Bouhelier, “Silencing and enhancement of second-harmonic generation in optical gap antennas,” *Opt. Express*, vol. 20, pp. 10498–10508, May 2012.
- [86] B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen, “Local field asymmetry drives second-harmonic generation in noncentrosymmetric nanodimers,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1251–1255, 2007.
- [87] S. Park, J. W. Hahn, and J. Y. Lee, “Doubly resonant metallic nanostructure for high conversion efficiency of second harmonic generation,” *Optics express*, vol. 20, no. 5, pp. 4856–4870, 2012.
- [88] B. Metzger, M. Hentschel, and H. Giessen, “Probing the near-field of second-harmonic light around plasmonic nanoantennas,” *Nano letters*, vol. 17, no. 3, pp. 1931–1937, 2017.
- [89] H. Aouani, M. Navarro-Cia, M. Rahmani, T. P. Sidiropoulos, M. Hong, R. F. Oulton, and S. A. Maier, “Multiresonant broadband optical antennas as efficient tunable nanosources of second harmonic light,” *Nano letters*, vol. 12, no. 9, pp. 4997–5002, 2012.
- [90] H. Linnenbank, Y. Grynko, J. Förstner, and S. Linden, “Second harmonic generation spectroscopy on hybrid plasmonic/dielectric nanoantennas,” *Light : Science & Applications*, vol. 5, no. 1, p. e16013, 2016.
- [91] M.-L. Ren, S.-Y. Liu, B.-L. Wang, B.-Q. Chen, J. Li, and Z.-Y. Li, “Giant enhancement of second harmonic generation by engineering double plasmonic resonances at nanoscale,” *Optics express*, vol. 22, no. 23, pp. 28653–28661, 2014.
- [92] N. Weber, M. Protte, F. Walter, P. Georgi, T. Zentgraf, and C. Meier, “Double resonant plasmonic nanoantennas for efficient second harmonic generation in zinc oxide,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 20, p. 205307, 2017.
- [93] K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. Martin, “Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae,” *Optics express*, vol. 20, no. 12, pp. 12860–12865, 2012.
- [94] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, and N. Halas, “Nanoengineering of optical resonances,” *Chemical Physics Letters*, vol. 288, no. 2-4, pp. 243–247, 1998.
- [95] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Nanorice : a hybrid plasmonic nanostructure,” *Nano letters*, vol. 6, no. 4, pp. 827–832, 2006.
- [96] S. Wunderlich and U. Peschel, “Plasmonic enhancement of second harmonic generation on metal coated nanoparticles,” *Optics Express*, vol. 21, no. 16, pp. 18611–18623, 2013.
- [97] Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh, and D. Psaltis, “Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation,” *Physical review letters*, vol. 104, no. 20, p. 207402, 2010.

- [98] A. T. Rahmati and N. Granpayeh, "Enhancement of the second and third harmonic generations in nanorods and nanotubes based on metal electron nonlinear responses and dielectric nonlinearity," *Plasmonics*, vol. 10, no. 5, pp. 1201–1209, 2015.
- [99] F. Niesler, N. Feth, S. Linden, J. Niegemann, J. Gieseler, K. Busch, and M. Wegener, "Second-harmonic generation from split-ring resonators on a GaAs substrate," *Optics letters*, vol. 34, no. 13, pp. 1997–1999, 2009.
- [100] K. Chen, C. Durak, J. Hefflin, and H. D. Robinson, "Plasmon-enhanced second-harmonic generation from ionic self-assembled multilayer films," *Nano letters*, vol. 7, no. 2, pp. 254–258, 2007.
- [101] G. Grinblat, M. Rahmani, E. Cortés, M. Caldarola, D. Comedi, S. A. Maier, and A. V. Bragas, "High-efficiency second harmonic generation from a single hybrid ZnO nanowire/Au plasmonic nano-oligomer," *Nano letters*, vol. 14, no. 11, pp. 6660–6665, 2014.
- [102] F. Timpu, N. R. Hendricks, M. Petrov, S. Ni, C. Renaut, H. Wolf, L. Isa, Y. Kivshar, and R. Grange, "Enhanced second-harmonic generation from sequential capillarity-assisted particle assembly of hybrid nanodimers," *Nano letters*, vol. 17, no. 9, pp. 5381–5388, 2017.
- [103] M. Hentschel, B. Metzger, B. Knabe, K. Buse, and H. Giessen, "Linear and nonlinear optical properties of hybrid metallic–dielectric plasmonic nanoantennas," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 7, p. 111, 2016.
- [104] T. Hanke, G. Krauss, D. Träutlein, B. Wild, R. Bratschitsch, and A. Leitenstorfer, "Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 257404, Dec 2009.
- [105] M. Lippitz, M. A. van Dijk, and M. Orrit, "Third-harmonic generation from single gold nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 799–802, 2005. PMID : 15826131.
- [106] M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duo, G. Cerullo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, and P.-M. Adam, "Near-field second-harmonic generation in single gold nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 9, p. 093119, 2008.
- [107] V. I. Balykin and P. N. Melentiev, "Optics and spectroscopy of a single plasmonic nanostructure," *Physics-Uspekhi*, vol. 61, no. 2, p. 133, 2018.
- [108] L.-J. Black, P. R. Wiecha, Y. Wang, C. H. de Groot, V. Paillard, C. Girard, O. L. Muskens, and A. Arbouet, "Tailoring second-harmonic generation in single L-shaped plasmonic nanoantennas from the capacitive to conductive coupling regime," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 11, pp. 1592–1601, 2015.
- [109] S. Zhang, G.-C. Li, Y. Chen, X. Zhu, S.-D. Liu, D. Y. Lei, and H. Duan, "Pronounced Fano resonance in single gold split nanodisks with 15 nm split gaps for intensive second harmonic generation," *ACS Nano*, vol. 10, no. 12, pp. 11105–11114, 2016. PMID : 28024358.

-
- [110] J. Wang, J. Butet, A.-L. Baudrion, A. Horrer, G. Lévêque, O. J. F. Martin, A. J. Meixner, M. Fleischer, P.-M. Adam, A. Horneber, and D. Zhang, “Direct comparison of second harmonic generation and two-photon photoluminescence from single connected gold nanodimers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 31, pp. 17699–17710, 2016.
- [111] J. Martin and J. Plain, “Fabrication of aluminium nanostructures for plasmonics,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, no. 18, p. 184002, 2015.
- [112] A. Sanchot, *Optical properties of self-assembled plasmonic nanostructures : towards molecular plasmonic*. Theses, INSA de Toulouse ; Ecole Doctorale Sciences de la Matière de Toulouse (SDM), Nov. 2011.
- [113] J. M. Romo-Herrera, R. A. Alvarez-Puebla, and L. M. Liz-Marzán, “Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 4, pp. 1304–1315, 2011.
- [114] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. G. de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex, “Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle,” *Nature Physics*, vol. 3, no. 5, p. 348, 2007.
- [115] H. Duan, A. I. Fernández-Domínguez, M. Bosman, S. A. Maier, and J. K. Yang, “Nanoplasmonics : classical down to the nanometer scale,” *Nano letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1683–1689, 2012.
- [116] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, “Plasmonic films can easily be better : rules and recipes,” *ACS photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 326–333, 2015.
- [117] J.-M. Jin, *The finite element method in electromagnetics*. John Wiley & Sons, 2015.
- [118] N. Bloembergen, R. K. Chang, and C. H. Lee, “Second-harmonic generation of light in reflection from media with inversion symmetry,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, pp. 986–989, May 1966.
- [119] S. S. Jha, “Nonlinear optical reflection from a metal surface,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, pp. 412–414, Aug 1965.
- [120] S. S. Jha and C. S. Warke, “Interband contributions to optical harmonic generation at a metal surface,” *Phys. Rev.*, vol. 153, pp. 751–759, Jan 1967.
- [121] F. Brown, R. E. Parks, and A. M. Sleeper, “Nonlinear optical reflection from a metallic boundary,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, pp. 1029–1031, Jun 1965.
- [122] F. Brown and R. E. Parks, “Magnetic-dipole contribution to optical harmonics in silver,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, pp. 507–509, Mar 1966.
- [123] J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui, and G. I. Stegeman, “Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 4389–4402, May 1980.
- [124] F. X. Wang, F. J. Rodríguez, W. M. Albers, R. Ahorinta, J. E. Sipe, and M. Kauranen, “Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 233402, Dec 2009.

- [125] G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P.-F. Brevet, "Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles : Local surface and nonlocal bulk contributions," *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 235403, Dec 2010.
- [126] C. Ciraci, J. B. Pendry, and D. R. Smith, "Hydrodynamic model for plasmonics : a macroscopic approach to a microscopic problem," *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 6, pp. 1109–1116, 2013.
- [127] J. Rudnick and E. A. Stern, "Second-harmonic radiation from metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 4, pp. 4274–4290, Dec 1971.
- [128] A. Liebsch, "Second-harmonic generation from simple metal surfaces and from adsorbed alkali monolayers," *Applied Physics A*, vol. 49, no. 6, pp. 677–679, 1989.
- [129] J. E. Sipe, D. J. Moss, and H. M. van Driel, "Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrosymmetric crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 1129–1141, Jan 1987.
- [130] C. W. Teplin and C. T. Rogers, "Experimental example of isotropic surface second-harmonic generation : dc-sputtered air-exposed aluminum thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 245408, May 2002.
- [131] Y. Zeng and J. V. Moloney, "Volume electric dipole origin of second-harmonic generation from metallic membrane with noncentrosymmetric patterns," *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 2844–2846, Sep 2009.
- [132] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, *et al.*, "Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration," *Physical Review B*, vol. 80, no. 4, p. 045411, 2009.
- [133] N. Verellen, D. Denkova, B. D. Clercq, A. V. Silhanek, M. Ameloot, P. V. Dorpe, and V. V. Moshchalkov, "Two-photon luminescence of gold nanorods mediated by higher order plasmon modes," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, pp. 410–416, 2015.
- [134] A. M. Siddiquee, A. B. Taylor, S. Syed, G.-H. Lim, B. Lim, and J. W. Chon, "Measurement of plasmon-mediated two-photon luminescence action cross sections of single gold bipyramids, dumbbells, and hemispherically capped cylindrical nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28536–28543, 2015.
- [135] J. W. Jarrett, T. Zhao, J. S. Johnson, X. Liu, P. F. Nealey, R. A. Vaia, and K. L. Knappenberger Jr, "Plasmon-mediated two-photon photoluminescence-detected circular dichroism in gold nanosphere assemblies," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 7, no. 5, pp. 765–770, 2016.
- [136] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. Wiederrecht, "Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods," *Physical review letters*, vol. 95, no. 26, p. 267405, 2005.

-
- [137] G. Boyd, Z. Yu, and Y. Shen, “Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, p. 7923, 1986.
- [138] L. Roloff, P. Klemm, I. Gronwald, R. Huber, J. M. Lupton, and S. Bange, “Light emission from gold nanoparticles under ultrafast near-infrared excitation : Thermal radiation, inelastic light scattering, or multiphoton luminescence?,” *Nano letters*, vol. 17, no. 12, pp. 7914–7919, 2017.
- [139] M. W. Knight, L. Liu, Y. Wang, L. Brown, S. Mukherjee, N. S. King, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Aluminum plasmonic nanoantennas,” *Nano letters*, vol. 12, no. 11, pp. 6000–6004, 2012.
- [140] G. Maidecchi, G. Gonella, R. Proietti Zaccaria, R. Moroni, L. Anghinolfi, A. Giglia, S. Nannarone, L. Mattera, H.-L. Dai, M. Canepa, *et al.*, “Deep ultraviolet plasmon resonance in aluminum nanoparticle arrays,” *Acs Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 5834–5841, 2013.
- [141] Y. Ekinici, H. Solak, and J. F. Löffler, “Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 083107, 2008.
- [142] G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 36, pp. 13958–13963, 2008.
- [143] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zoric, “Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks,” *Nano letters*, vol. 8, no. 5, pp. 1461–1471, 2008.
- [144] A. Taguchi, Y. Saito, K. Watanabe, S. Yijian, and S. Kawata, “Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 8, p. 081110, 2012.
- [145] X. Jiao and S. Blair, “Optical antenna design for fluorescence enhancement in the ultraviolet,” *Optics express*, vol. 20, no. 28, pp. 29909–29922, 2012.
- [146] J. Martin, J. Proust, D. Gérard, and J. Plain, “Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films,” *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 7, pp. 954–959, 2013.
- [147] B. Metzger, L. Gui, J. Fuchs, D. Floess, M. Hentschel, and H. Giessen, “Strong enhancement of second harmonic emission by plasmonic resonances at the second harmonic wavelength,” *Nano letters*, vol. 15, no. 6, pp. 3917–3922, 2015.
- [148] K.-Y. Yang, J. Butet, C. Yan, G. D. Bernasconi, and O. J. Martin, “Enhancement mechanisms of the second harmonic generation from double resonant aluminum nanostructures,” *Acs Photonics*, vol. 4, no. 6, pp. 1522–1530, 2017.
- [149] G. Nogues, Q. Merotto, G. Bachelier, E. Hye Lee, and J. Dong Song, “Fabrication and tuning of plasmonic optical nanoantennas around droplet epitaxy quantum dots by cathodoluminescence,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 23, p. 231112, 2013.

- [150] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S. A. Maier, “Controlling light localization and light–matter interactions with nanoplasmonics,” *small*, vol. 6, no. 22, pp. 2498–2507, 2010.
- [151] C. P. Burrows and W. L. Barnes, “Large spectral extinction due to overlap of dipolar and quadrupolar plasmonic modes of metallic nanoparticles in arrays,” *Optics Express*, vol. 18, no. 3, pp. 3187–3198, 2010.
- [152] J. Zuloaga and P. Nordlander, “On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems,” *Nano letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1280–1283, 2011.
- [153] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, and A. Ibanez, “In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy,” *Physical review letters*, vol. 92, no. 20, p. 207401, 2004.
- [154] A. Miniewicz, K. Palewska, P. Karpinski, L. Sznitko, and M. Zielinski, “Fluorescence and shg in organic nanocrystals of dcnp,” in *Nanobiosystems : Processing, Characterization, and Applications V*, vol. 8464, p. 84640O, International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [155] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J.-P. Wolf, “Polar $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy,” *Applied Physics B*, vol. 87, no. 3, pp. 399–403, 2007.
- [156] V. V. Multian, A. V. Uklein, A. N. Zaderko, V. O. Kozhanov, O. Y. Boldyrieva, R. P. Linnik, V. V. Lisnyak, and V. Y. Gayvoronsky, “Synthesis, characterization, luminescent and nonlinear optical responses of nanosized ZnO ,” *Nanoscale research letters*, vol. 12, no. 1, p. 164, 2017.
- [157] G. H. Patterson and D. W. Piston, “Photobleaching in two-photon excitation microscopy,” *Biophysical journal*, vol. 78, no. 4, pp. 2159–2162, 2000.
- [158] K. M. Ok and P. S. Halasyamani, “New metal iodates : Syntheses, structures, and characterizations of noncentrosymmetric $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ and $\text{NaYf}_4\text{O}_{12}$ and centrosymmetric $\beta\text{-Cs}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Rb}_2\text{I}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,” *Inorganic chemistry*, vol. 44, no. 25, pp. 9353–9359, 2005.
- [159] M. Shkir, V. Ganesh, N. Vijayan, B. Riscob, A. Kumar, D. K. Rana, M. S. Khan, M. Hasmuddin, M. Wahab, R. R. Babu, *et al.*, “Analysis on structural, shg efficiency, optical and mechanical properties of kdp single crystals influenced by glycine doping,” *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 103, pp. 199–204, 2013.
- [160] M. Anis and G. G. Muley, “Bulk growth of undoped and Nd^{3+} doped zinc thiourea chloride (ztc) monocrystal : Exploring the remarkably enhanced structural, optical, electrical and mechanical performance of Nd^{3+} doped ztc crystal for nlo device applications,” *Optics & Laser Technology*, vol. 90, pp. 190–196, 2017.

-
- [161] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, "Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$," *Applied physics letters*, vol. 44, no. 7, pp. 651–653, 1984.
- [162] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [163] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical review letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [164] E. Betzig, J. Trautman, T. Harris, J. Weiner, and R. Kostelak, "Breaking the diffraction barrier : optical microscopy on a nanometric scale," *Science*, vol. 251, no. 5000, pp. 1468–1470, 1991.
- [165] H. Richter and J. B. Howard, "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot : a review of chemical reaction pathways," *Progress in Energy and Combustion science*, vol. 26, no. 4-6, pp. 565–608, 2000.
- [166] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, and U. P. Wild, "High-quality near-field optical probes by tube etching," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 2, pp. 160–162, 1999.
- [167] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona, and F. Marquis-Weible, "Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy : a process for smoother tips," *Applied optics*, vol. 37, no. 31, pp. 7289–7292, 1998.
- [168] N. Chevalier, *Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [169] A. Cuche, *Sondes actives pour l'optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.
- [170] K. Karrai and R. D. Grober, "Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes," *Applied physics letters*, vol. 66, no. 14, pp. 1842–1844, 1995.
- [171] M. Barbic, L. Eliason, and J. Ranshaw, "Femto-newton force sensitivity quartz tuning fork sensor," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 136, no. 2, pp. 564–566, 2007.
- [172] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespánha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, and S. Manus, "Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 7, pp. 2776–2780, 2000.
- [173] M. Labardi, "Dynamics of probes attached to quartz tuning forks for the detection of surface forces," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 39, p. 395505, 2007.
- [174] A. Slablab, L. Le Xuan, M. Zielinski, Y. de Wilde, V. Jacques, D. Chauvat, and J.-F. Roch, "Second-harmonic generation from coupled plasmon modes in a single dimer of gold nanospheres," *Optics express*, vol. 20, no. 1, pp. 220–227, 2012.

- [175] O. Mollet, S. Huant, G. Dantelle, T. Gacoin, and A. Drezet, “Quantum plasmonics : Second-order coherence of surface plasmons launched by quantum emitters into a metallic film,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 045401, Jul 2012.
- [176] A. Cuche, O. Mollet, A. Drezet, and S. Huant, “?deterministic? quantum plasmonics,” *Nano letters*, vol. 10, no. 11, pp. 4566–4570, 2010.
- [177] M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duò, G. Cerullo, M. Labardi, M. Allegrini, J. Grand, *et al.*, “Near-field second-harmonic generation in single gold nanoparticles,” *Applied physics letters*, vol. 92, no. 9, p. 093119, 2008.
- [178] A. Merlen and F. Lagugné-Labarthe, “Imaging the optical near field in plasmonic nanostructures,” *Applied spectroscopy*, vol. 68, no. 12, pp. 1307–1326, 2014.
- [179] D. Drews, W. Ehrfeld, M. Lacher, K. Mayr, W. Noell, S. Schmitt, and M. Abraham, “Nanostructured probes for scanning near-field optical microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 10, no. 1, p. 61, 1999.
- [180] O. Sqalli, I. Utke, P. Hoffmann, and F. Marquis-Weible, “Gold elliptical nanoantennas as probes for near field optical microscopy,” *Journal of applied physics*, vol. 92, no. 2, pp. 1078–1083, 2002.
- [181] T. H. Taminiau, R. J. Moerland, F. B. Segerink, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, “ $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence,” *Nano letters*, vol. 7, no. 1, pp. 28–33, 2007.
- [182] N. Chevalier, Y. Sonnefraud, J. Motte, S. Huant, and K. Karrai, “Aperture-size-controlled optical fiber tips for high-resolution optical microscopy,” *Review of scientific instruments*, vol. 77, no. 6, p. 063704, 2006.

Caractérisation de la génération de second harmonique dans des nanostructures plasmoniques

Les nanostructures métalliques ont la capacité de supporter des résonances de plasmons de surface localisés se caractérisant par une oscillation collective des électrons libres du métal. Ce phénomène, connu pour générer localement un champ électrique intense, peut notamment être exploité afin d'exalter les processus d'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au processus de génération de second harmonique (SHG) de nanostructures en aluminium et en or. Tout d'abord, nous avons étudié l'origine du processus non-linéaire et mis en évidence le rôle important joué, dans l'or, par la contribution non-locale, issue des gradients de champ dans le volume de la nanostructure. Ensuite, nous avons montré, en associant un phénomène de double résonance et un accord des modes plasmoniques à l'excitation et à l'émission, qu'il est possible d'exalter fortement la réponse harmonique d'une nanoantenne compacte en aluminium. Dans l'optique d'obtenir une intensité non-linéaire encore plus importante, une stratégie est de coupler ces nanostructures à un nanocristal non-linéaire afin de bénéficier à la fois de la forte exaltation du champ générée par le métal et de la non-linéarité du cristal. Afin d'optimiser l'intensité harmonique générée par ces structures hybrides, disposer de nanocristaux possédant une forte non-linéarité intrinsèque est nécessaire. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons mesuré la réponse harmonique de nanocristaux d'iodates de lanthane isolés, afin d'estimer leur potentiel pour intégrer ce type de structure. De plus, un microscope optique en champ proche a été mis en place sur le dispositif expérimental permettant la manipulation de nanocristaux à proximité de structures métalliques. Cette thèse, en apportant de nouveaux éléments pour comprendre et optimiser le processus de SHG dans les nanostructures plasmoniques, offre de nouvelles perspectives pour confectionner des composants optiques efficaces pour la conversion de fréquence à l'échelle nanométrique.

Characterization of the second harmonic generation in plasmonic nanostructures

Plasmonic nanostructures have the ability to support localised surface plasmon resonances characterized by a collective oscillation of the free electrons in metal. This phenomenon, known to generate an intense local field, can be used to enhance nonlinear optical processes at the nanoscale level. In this thesis, we have investigated the second harmonic generation (SHG) process in aluminum and gold nanostructures. First, we have studied the origin of this nonlinear process and highlighted the major role played, in gold, by the bulk nonlocal contribution, originating from the field gradients inside the nanostructure volume. Then, we pointed out, by achieving a double resonance regime associated with a plasmonic mode matching at the excitation and emission, the possibility to enhance significantly the harmonic response of compact aluminum nanoantennas. In order to increase even more the nonlinear intensity, an idea is to couple these nanostructures to a nonlinear nanocrystal to benefit both from the field enhancement provided by the metallic nanoantenna and from the nonlinearity of the nanocrystal. To optimise the harmonic intensity generated by these hybrid structures, having nanocrystals with a strong intrinsic nonlinearity is required. To this end, we have measured the harmonic response of single lanthanide iodate nanocrystals, in order to evaluate their ability to integrate this type of structure. Moreover, we have implemented a near-field optical microscope used to manipulate nanocrystals in the vicinity of metallic nanostructures. This thesis, by bringing new elements to understand and optimise the SHG process in plasmonic nanostructures, provides new perspectives to elaborate efficient optical components to frequency conversion at the nanoscale.