



HAL
open science

Génération de seconde harmonique à l'échelle nanométrique : nanocristaux de KTP, exaltation par un réseau métallique

Loc Le Xuan

► **To cite this version:**

Loc Le Xuan. Génération de seconde harmonique à l'échelle nanométrique : nanocristaux de KTP, exaltation par un réseau métallique. Physique [physics]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2009. Français. NNT : 2009DENS0019 . tel-00625982

HAL Id: tel-00625982

<https://theses.hal.science/tel-00625982>

Submitted on 23 Sep 2011

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

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



ENSC-

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur Loc Le Xuan

**pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :
SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de la thèse :

**Génération de seconde harmonique à l'échelle nanométrique :
nanocristaux de KTP, exaltation par un réseau métallique**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 26 juin 2009 devant le jury composé de :

Jean-Jacques Greffet	Professeur	Président
Benoit Boulanger	Professeur	Rapporteur
Fabrice Vallée	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Niek van Hulst	Professeur	Examineur
Dominique Chauvat	Maitre de conférence	Examineur
Jean-François Roch	Professeur	Directeur de thèse

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire
ENS CACHAN/CNRS/UMR 8537
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Table des matières

Introduction	1
I Génération de seconde harmonique par des nanocristaux de KTP	7
I.1 Obtention et préparation des nanoparticules de KTP	8
I.1.1 Obtention d'une solution colloïdale de nanocristaux de KTP	8
I.1.2 Structuration et préparation de l'échantillon optique	10
I.2 Mise en évidence en microscopie à deux photons de la GSH par un nanocristal de KTP	12
I.2.1 Microscope à deux photons : dispositif expérimental	14
I.2.2 Analyse du signal d'émission d'un nanocristal de KTP	24
I.2.3 Mesure par microscopie à force atomique de la taille d'un nanocristal de KTP	26
I.2.4 Nanocristaux de KTP obtenus par synthèse chimique	28
I.3 Bilan du chapitre	31
II Mesure de l'orientation d'une nanoparticule de KTP	33
II.1 Caractère tensoriel de la réponse non-linéaire	34
II.2 Analyse polarimétrique du signal de GSH	36
II.2.1 Dispositif expérimental	36
II.2.2 GSH en réflexion par un cristal de KTP massif de référence	38
II.2.3 Analyse polarimétrique d'un nanocristal de KTP	39
II.3 Imagerie défocalisée pour une nanoparticule active en GSH	41
II.3.1 Principe et réalisation expérimentale	41
II.3.2 Modélisation de l'imagerie défocalisée	42
II.3.3 Résultats expérimentaux et interprétation	45
II.3.4 Effet de la taille de la nanoparticule	48
II.4 Bilan du chapitre	50
III Détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH d'une nanoparticule	53
III.1 Principe de la détection cohérente homodyne équilibrée	54
III.2 Réalisation expérimentale	56
III.2.1 GSH pour l'oscillateur local et correction du front d'onde	56
III.2.2 Egalisation des chemins optiques et compensation des effets parasites de dispersion	58

III.2.3	Modulation de la phase par une cale piézo-électrique et correction de la non-linéarité de son déplacement	60
III.2.4	Cube de recombinaison et miroirs dichroïques	60
III.2.5	Détection par des photodiodes équilibrées et filtrage électronique	62
III.3	Application à la GSH d'un cristal massif de KTP	62
III.3.1	Obtention des franges d'interférence	62
III.3.2	Résultats	64
III.4	Application à un nanocristal de KTP	65
III.5	Bilan du chapitre	68
IV	GSH assistée par un réseau métallique	69
IV.1	Modélisation de la génération de seconde harmonique	71
IV.1.1	Position du problème	71
IV.1.2	Théorème de réciprocité	73
IV.1.3	Calcul de la génération d'un champ de seconde harmonique . .	74
IV.1.4	Condition d'accord de phase généralisée	75
IV.1.5	Application à une configuration de test	77
IV.2	GSH par un substrat non-linéaire assistée par un réseau métallique .	78
IV.2.1	Démarche de l'optimisation de la structure résonante	78
IV.2.2	GSH par un substrat de KTP	80
IV.2.3	GSH par un substrat de GaP	84
IV.3	Bilan du chapitre	88
	Conclusion	89
	A Réponse nonlinéaire du KTP	93
A.1	Caractéristiques optiques du KTP	93
A.2	Changement de référence pour le tenseur non-linéaire du KTP	94
	B Diffusion nonlinéaire d'une nanoparticule de KTP	97
	C Sensibilité de la détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH	103
	D Théorème de réciprocité et son application à la GSH	109
D.1	Théorème de réciprocité	109
D.2	Théorème de réciprocité appliqué à un réseau	111
	Références	115

Introduction

Les travaux récents en nanophotonique ont conduit au développement de nanosources actives qui sont des outils essentiels pour la détection locale, à l'échelle microscopique. Ces nanosources permettent d'imaginer et de mettre en oeuvre la réalisation de nouveaux modes de microscopie (2; 6; 73). Quelques exemples de ces nanosources sont les molécules fluorescentes (67), les nanocristaux semiconducteurs (20), les centres colorés du diamant (38) et les nanoparticules métalliques (41; 53). Les utilisations de ces nanosources sont associées à différents types de réponse : fluorescence, l'absorption ou diffusion de lumière, couplage avec des plasmons de une structure métallique, etc.

Les nanosources émettant un signal par génération de seconde harmonique (GSH) ont été également étudiées (39; 45; 13; 50). Contrairement à la fluorescence ou à la diffusion de lumière, le spectre d'émission du rayonnement de seconde harmonique est nettement séparé du spectre d'excitation, ce qui permet un filtrage spectral efficace et donc un meilleur contraste en microscopie. De plus, le rayonnement de seconde harmonique est cohérent, ce qui ouvre la possibilité d'une détection sensible par interférence (22). Cette détection interférométrique offre la possibilité de déterminer la phase du rayonnement de seconde harmonique. Cette caractéristique permet d'obtenir des informations structurales sur la source émettrice.

Au sein du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, plusieurs études ont été consacrées aux nanosources organiques de GSH, comme par exemple les nanocristaux de CMONS (71; 31; 36; 64), et des nanoparticules hybrides MnPS_3 (25)¹. La génération de seconde harmonique de ce type de nanosources est efficace car l'excitation à deux photons est proche d'une résonance du système quantique, et le rayonnement émis par ces nanosources comporte à la fois un signal de GSH et une fluorescence à deux photons. Cette double émission a été analysée par une technique d'ellipsométrie non-linéaire qui permet de caractériser ces nano-émetteurs dans leur environnement (17; 32). En particulier, il est possible de trier des nano-assemblages de molécules non-centrosymétriques pour étudier leur degré de cristallinité, et ainsi évaluer l'ordre ou le désordre en leur sein. Cependant, l'excitation résonnante à deux photons conduit au phénomène de "photoblanchiment", qui correspond à un changement parfois faible de la structure de la molécule, mais suffisant pour totalement changer ses propriétés électroniques de fluorescence (58; 73). Ce phénomène de pho-

1. Ces nanoparticules ont été respectivement synthétisées dans les équipes de Alain Ibanez à Grenoble et de René Clément à Orsay

toblanchiment fait varier l'intensité du rayonnement de seconde harmonique. Ce qui rend ce type de nano-émetteurs difficilement utilisable.

Le problème du photoblanchiment peut être contourné en utilisant des nanoparticules non-linéaires inorganiques avec une excitation à deux photons hors résonance, comme par exemple des nanoparticules de ZnO (39) ou de KNbO₃(45) excitées dans le proche infrarouge. Des résultats récents montrent les possibilités qu'offrent des nanofils de KNbO₃ comme source accordable de microscopie sub-longueur d'onde (50), ou des nanocristaux de Fe(IO₃)₃ comme particules actives en GSH pour une application prometteuse en biologie (13). Néanmoins, pour les nanofils de KNbO₃, les nano-objets uniques qui ont été étudiés restent de taille micrométrique dans une dimension, tandis que la caractérisation des propriétés optiques non-linéaires reste difficile dans le cas du Fe(IO₃)₃ car ce cristal est difficile à faire croître jusqu'à une taille macroscopique.

Notre approche a été de partir d'un matériau très bien connu en optique non-linéaire : le KTiOPO₄. Nous avons cherché ensuite à obtenir des nano-objets de ce matériau. Le KTiOPO₄, qui sera désigné comme "KTP" dans la suite du mémoire, est un matériau très utilisé en optique grâce à sa réponse non-linéaire importante, sa bonne tenue au flux lumineux et sa capacité à pouvoir réaliser la condition d'accord de phase pour un large domaine spectral d'excitation (26). Jusqu'à récemment, les études sur ce matériau se sont concentrées sur sa croissance optimale pour obtenir des cristaux de grande taille sans défaut, conduisant à de très nombreuses utilisations en physique des lasers (77; 26). Nous avons effectué des études optiques sur des nanoparticules individuelles de KTP, dont la taille varie entre 30 et 100 nm, et dans des conditions ambiantes où les particules sont à température ambiante et sont exposées à l'air libre. Le résultat de ces analyses montre que l'émission de seconde harmonique, sous excitation femtoseconde, est parfaitement stable, et que les coefficients caractérisant la réponse non-linéaire du second ordre pour le cristal de KTP massif restent utilisables pour des particules dans cette gamme de taille. Ce dernier résultat montre qu'en dépit de leur dimension nanométrique, les particules de KTP possède un très bon degré de cristallinité.

Dans les expériences réalisées, les nano-émetteur sont détectés grâce au rayonnement qu'ils produisent, lequel est fortement dépendant de l'orientation du nano-objet par rapport au champ électromagnétique exciteur. Si le champ exciteur est connu, ce signal renseigne sur l'orientation du nano-objet, ainsi que sur son environnement. Inversement, on peut extraire des informations sur le champ exciteur ou sur la nature de l'interaction entre le champ et le nano-objet si l'orientation tridimensionnelle du nano-objet est connue. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons à la détermination précise de l'orientation tridimensionnelle des nanocristaux de KTP, d'une part pour interpréter des observations obtenues en microscopie de seconde harmonique, et d'autre part pour pouvoir utiliser ces nanoparticules comme une sonde vectorielle de champ, par exemple dans le contexte de la microscopie optique en champ proche.

Une méthode d'analyse polarimétrique du signal seconde harmonique avait déjà été développée. Elle a permis de caractériser l'orientation des nanocristaux organiques individuels (17) et a donné lieu à de nombreuses applications. Cette méthode est fondée sur l'analyse de la projection du dipôle non-linéaire d'un nanocristal dans le plan de l'échantillon. Elle ne permet donc pas de déterminer complètement l'orientation tridimensionnelle d'un nanocristal, dans un cas général. Pour obtenir une information tridimensionnelle, l'analyse polarimétrique de la génération de seconde harmonique peut être combinée avec celle du signal de fluorescence à deux photons (31). Néanmoins, ceci nécessite de travailler dans des conditions d'excitation résonnante, ce que nous voulons éviter pour éliminer le photoblanchiment. Cette méthode est évidemment inapplicable au cas des nanocristaux inorganiques produisant uniquement un signal cohérent de génération de seconde harmonique, sans fluorescence à deux photons.

Nous proposons d'utiliser une méthode d'"imagerie défocalisée", couplée à l'analyse en polarisation du signal de seconde harmonique d'un nanocristal individuel et nous montrons qu'il est possible de déterminer sans ambiguïté son orientation tridimensionnelle. La méthode d'imagerie défocalisée est une adaptation de celle développée pour déterminer l'orientation en trois dimensions de molécules et de nanoparticules fluorescentes individuelles (19; 11; 18). Le principe est d'imager le diagramme de rayonnement du dipôle induit du nanocristal sur une caméra CCD très sensible, placée en dehors du plan image d'observation de la nanoparticule. Dans notre cas, il s'agit du dipôle non-linéaire induit produisant le rayonnement de seconde harmonique. En raison du couplage cohérent entre le tenseur de polarisabilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ et les composantes vectorielles du champ incident, ce dipôle non-linéaire dépend fortement, tant en amplitude qu'en orientation, de l'état de polarisation du champ exciteur. Ce comportement est très différent de celui d'une nanoparticule fluorescente, où seule l'amplitude du dipôle d'émission change en fonction de la polarisation d'excitation.

Lors d'une détection directe de la nanosource par un photodétecteur grâce à son signal de seconde harmonique, le fond créé par l'échantillon et les coups d'obscurité des photodétecteurs constituent un bruit qui masque la détection des particules les plus petites. En effet, le signal de GSH varie comme la puissance six de la taille de la nanoparticule émettrice. Lorsque celle-ci devient plus petite que 30 nm, le signal devient comparable aux coups d'obscurité des photodiodes à avalanche utilisées en régime de comptage de photons, et la nanoparticule n'est plus détectable de façon directe.

Une façon de dépasser cette limite est de synchroniser les photodiodes avec les impulsions du laser de façon à ne détecter le signal que lorsque celui-ci est produit, la génération de seconde harmonique étant simultanée à l'impulsion infrarouge incidente. Une telle détection synchrone permet de réduire le bruit technique de façon considérable. Cette méthode nécessite un système électronique performant et des détecteurs ayant une très faible gigue temporelle, étant donné le taux de répétition

du laser d'excitation².

Une méthode alternative consiste à mettre à profit le caractère cohérent du signal de seconde harmonique vis-à-vis de l'excitation laser, et d'utiliser une détection interférométrique de type "homodyne" (22). Le rayonnement de seconde harmonique des nanoparticules étant très stable, nous pouvons espérer moyenner les interférences pendant un temps long et ainsi améliorer sensiblement le rapport signal à bruit de la détection. Cette méthode donne une information sur la phase relative entre le signal de seconde harmonique et l'excitation à la fréquence fondamentale, ce qui renseigne sur l'orientation absolue de la nanoparticule émettrice. En effet, bien que les méthodes décrites précédemment donnent les axes d'orientation tridimensionnelle d'un nanocrystal, elles ne permettent pas de distinguer les deux directions absolues possibles du dipôle non-linéaire. Parce qu'il existe une différence de phase de π radians entre les champs de seconde harmonique émis entre ces deux orientations, la détection interférométrique sensible à la phase permet de déterminer cette orientation absolue (42).

Le caractère non-résonant de la génération de seconde harmonique des nanoparticules étudiées peut être également mis à profit pour étudier des structures métalliques. En effet, ce caractère non-résonant signifie qu'il y aurait pas de transfert d'excitation vers les électrons du métal et d'effet de "quenching", c'est-à-dire une désexcitation non-radiative vers la structure métallique lorsque la nanoparticule est très proche de sa surface (30; 27; 3). De ce fait, une application potentielle de ces nanoparticules de KTP est la lecture du champ électromagnétique intense exalté au voisinage d'une micro ou nanostructure métallique. Dans cette optique, nous travaillons en parallèle sur la modélisation théorique et numérique pour optimiser la structure d'un réseau métallique permettant une exaltation du champ éclairant la nanoparticule, et une collection efficace du rayonnement de seconde harmonique émis.

Plan de la thèse

Dans le premier chapitre, nous présentons l'obtention des nanoparticules de KTP qui seront l'objet d'étude principal de la thèse. Nous mettons ensuite en évidence la GSH de ces nanoparticules, sous microscopie non-linéaire à deux photons, et nous montrons la photostabilité de ce signal et le lien entre son intensité et la taille de la nanoparticule.

Dans le chapitre deux, nous nous intéressons à la détermination de l'orientation tridimensionnelle d'une nanoparticule de KTP grâce à son rayonnement de seconde harmonique, au moyen de la méthode d'imagerie défocalisée associée à une analyse polarimétrique. Nous présentons d'abord de manière synthétique la méthode

2. Le taux de répétition de ce laser est de 86 MHz correspondant à une distance de 11 ns entre deux impulsions. Dans notre cas, le temps mort des photodiodes à avalanche est d'environ 30 ns et cette technique n'apporterait rien.

d'analyse polarimétrique et son application à l'étude d'une nanoparticule de KTP. La méthode d'imagerie défocalisée pour la détection du rayonnement de seconde harmonique sera présentée pour remonter à l'orientation tridimensionnelle de la nanoparticule, grâce à la modélisation des signaux obtenus.

Dans le chapitre trois, nous détaillerons la réalisation de la détection cohérente homodyne équilibrée. Cette technique de détection sera appliquée tout d'abord sur un cristal massif de KTP, utilisé comme référence. Ensuite elle sera utilisée pour la détection de l'amplitude et de la phase du rayonnement de seconde harmonique d'une nanoparticule unique de KTP.

Dans le chapitre quatre, nous détaillons la modélisation du rayonnement de seconde harmonique assisté par un réseau métallique. Nous présentons d'abord le principe du calcul par le théorème de réciprocité. Ensuite, nous utilisons ce principe pour optimiser les dimensions d'un réseau métallique exaltant la génération de seconde harmonique d'un substrat non-linéaire. Ce principe de calcul sera applicable pour optimiser la détection du signal de génération de seconde harmonique produit par une nanoparticule. Cette étude théorique-numérique donne lieu à des expériences qui sont en cours de réalisation.

Les éléments plus techniques, comme par exemple le principe du calcul numérique associé au travail décrit dans le chapitre quatre, sont donnés en annexes.

Chapitre I

Génération de seconde harmonique par des nanocristaux de KTP

Table des matières

I.1	Obtention et préparation des nanoparticules de KTP . . .	8
I.1.1	Obtention d'une solution colloïdale de nanocristaux de KTP . . .	8
I.1.2	Structuration et préparation de l'échantillon optique . . .	10
I.2	Mise en évidence en microscopie à deux photons de la GSH par un nanocristal de KTP	12
I.2.1	Microscope à deux photons : dispositif expérimental . . .	14
	Description du dispositif	14
	Résolution spatiale du microscope	17
	Polarisation du champ électromagnétique au point focal de l'objectif de microscope	19
	Réponse en polarisation du signal de seconde harmonique émis par une nanoparticule de KTP	20
	Niveau typique de signal et limite de détection en régime de comptage de photons	22
I.2.2	Analyse du signal d'émission d'un nanocristal de KTP . .	24
	Analyse spectrale	24
	Stabilité du signal GSH	25
	Signal de seconde harmonique en fonction de la puissance d'excitation	25
	Signal de seconde harmonique en fonction d'autres caractéristiques du laser	26
I.2.3	Mesure par microscopie à force atomique de la taille d'un nanocristal de KTP	26
I.2.4	Nanocristaux de KTP obtenus par synthèse chimique . . .	28
I.3	Bilan du chapitre	31

Dans ce chapitre, nous détaillons l'obtention et la préparation d'échantillons de nanoparticules de KTP, permettant d'effectuer une double caractérisation topographique et optique. Ensuite, nous présentons le dispositif de microscopie non-linéaire utilisé et les conditions expérimentales choisies pour effectuer les mesures optiques. Finalement, l'analyse du signal de GSH ainsi que la caractérisation topographique d'une nanoparticule individuelle de KTP sont présentées.

I.1 Obtention et préparation des nanoparticules de KTP

I.1.1 Obtention d'une solution colloïdale de nanocristaux de KTP

Les nanocristaux de KTP (plus simplement "nano-KTP") que nous utilisons pour les expériences sont obtenus de deux façons. La première méthode que nous avons mise en œuvre a consisté à trier les nanocristaux à partir d'une poudre de KTP récupérée à la fin d'un processus de croissance par flux utilisée pour la croissance de cristaux massifs (37). La deuxième méthode, en cours de développement, consiste à synthétiser directement les nanocristaux de KTP par voie de chimie douce, selon un processus mis au point dans un laboratoire indien (8).

Toutes les expériences décrites dans le mémoire sont réalisées avec les cristaux obtenus par la première méthode. La poudre de KTP nous a été fournie par Philippe VILLEVAL et Dominique LUPINSKI de la société Cristal Laser. En effet, dans le processus de croissance cristalline utilisé par cette société, les cristaux massifs de KTP croissent à partir de germes monocristallins, dans une solution des produits chimiques composant le KTP (KH_2PO_4 , TiO_2 et H_2O , le flux étant composé de K_2HPO_4 et KH_2PO_4). La solution est chauffée à 1050°C , puis maintenue à environ 950°C pendant la croissance. En suite la température est diminuée jusqu'à température ambiante. À la fin de ce processus, la température descend suffisamment rapidement pour favoriser la formation de cristaux de KTP de très petite taille. Une observation sous microscope d'une poudre de KTP ainsi produite révèle une très large distribution en taille, avec des structures mono- et poly-cristallines dont la dimension vont d'une fraction de millimètre jusqu'à moins d'un micromètre (figure I.1). Pour pouvoir sélectionner une population assez monodisperse de nanoparticules, nous utilisons une méthode de tri en taille ayant déjà montré son efficacité

pour le tri en taille de nanoparticules de diamant. (28)

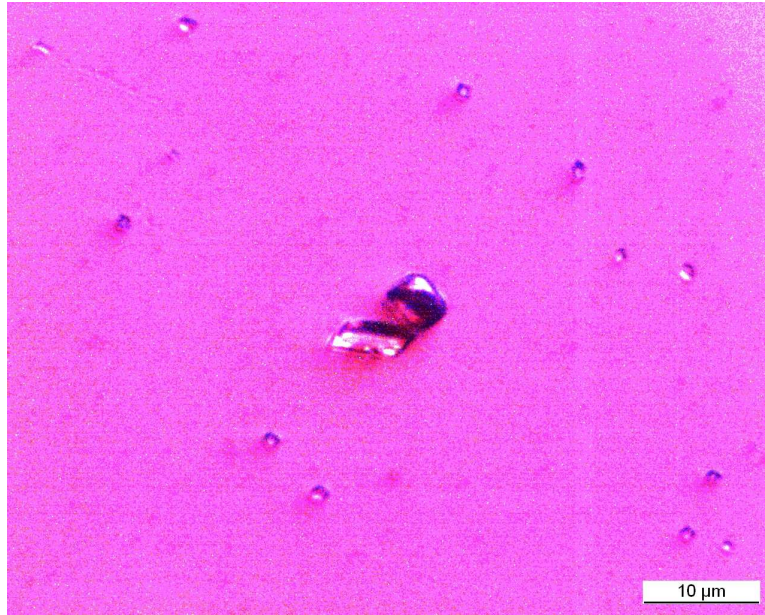


FIGURE I.1 – *Observation en microscopie optique d'une poudre brute de KTP dispersée sur la surface d'une lame de verre et révélant des cristaux de taille allant d'une dizaine de micromètres (image de gauche) à une fraction de micromètre (image de droite)*

La poudre brute de KTP est mélangée avec un polymère (polyvinylpyrrolidone, PVP) dans un solvant (propanol, PrOH) à concentration contrôlée. Typiquement, 500 mg de poudre sont mélangés avec 25 ml de solution de PVP/PrOH, avec une concentration en masse de 0.1%. La solution est ensuite placée pendant 20 minutes dans un bain à ultrasons, ce qui permet de désagréger les ensembles de particules et favorise la formation d'une couche de polymère autour des particules. Cette couche évite que les particules ne s'agrègent de nouveau. À la fin, nous obtenons une solution colloïdale de nanoparticules de KTP.

La solution obtenue est ensuite passée par un filtre de particules, le diamètre des trous étant de $1\mu\text{m}$, afin d'éliminer les particules les plus grosses, puis elle est placée dans un culot de verre mis dans une centrifugeuse. Pour obtenir une solution monodisperse de taille contrôlée, c'est-à-dire, dans notre cas, à des particules dont la taille est comprise entre 30 et 150 nm, il est nécessaire d'éliminer les particules les plus grosses et également des particules trop petites pour pouvoir être détectée optiquement et qui fausserait l'estimation de taille de l'ensemble. Pour éliminer les particules les plus grosses, nous centrifugeons typiquement pendant 5 à 15 minutes à 11 000 tours par minute. Pendant cette centrifugation, les particules plus grandes que typiquement 150 nm, et donc les plus lourdes, vont migrer vers le fond du culot, en laissant les plus petites nanoparticules dans la solution colloïdale. Pour éliminer les plus petites particules, la procédure inverse est utilisée : la solution est centrifugée pendant 60 minutes à 11 000 tours par minute de telle sorte qu'il ne reste que les

particules plus petites que 30 nm dans la solution. Nous éliminons le surnageant de cette solution, et il ne reste dans le fond du culot de centrifugation que les particules dont la taille est comprise entre 30 et 150 nm. Nous redispersons une fois encore ces particules dans le mélange PVP/PrOH à 0.1%, le mélange étant ensuite placé dans un bain à ultrasons pour obtenir la solution colloïdale finale. Cette procédure de sélection en taille est détaillée sur la figure I.2.

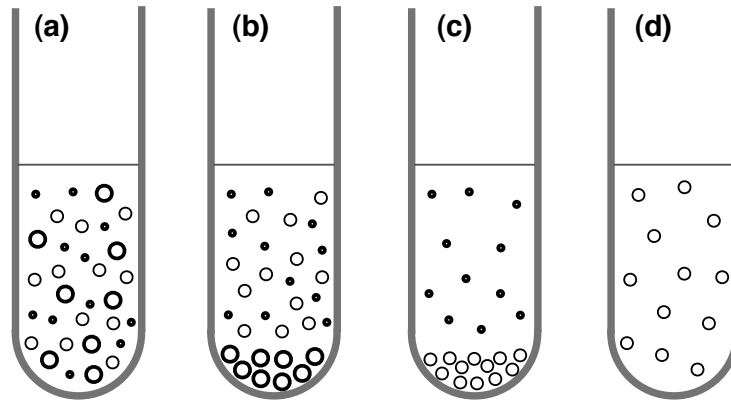


FIGURE I.2 – *Procédure de sélection en taille des particules de KTP. (a)-solution initiale, qui comporte des particules grandes, petites et très petites; (b)-solution après la première centrifugation, les grandes particules migrent vers le fond du tube et sont éliminées; (c)-solution après la deuxième centrifugation, les petites particules migrent vers le fond du tube et on élimine les très petites particules; (d)-le reste de la solution est redispersé pour obtenir les particules ayant une taille comprise entre 30 nm et 150 nm.*

Une mesure par diffusion dynamique de lumière (DDL) nous permet de contrôler la distribution en taille des nanoparticules dans la solution (cf. figure I.3). Comme le montre les spectres obtenus, la taille moyenne des particules les plus grosses est d'environ 150 nm, mais il est facile d'isoler des particules dont la taille est inférieure à 100 nm, ce qui est nettement inférieur à la longueur d'onde d'excitation optique $\lambda = 986$ nm qui sera utilisée par la suite.

I.1.2 Structuration et préparation de l'échantillon optique

Nous nous intéressons à l'étude des propriétés optiques non-linéaires pour une nanoparticule individuelle. Pour pouvoir réaliser une telle étude, une préparation soignée de l'échantillon est requise. Ces échantillons doivent en effet permettre d'identifier clairement chaque nanoparticule, à la fois par des méthodes optiques pour étudier leurs propriétés non-linéaires, et par microscopie à force atomique pour réaliser des mesures topographiques de leur taille et éventuellement déterminer la forme géométrique de la nanoparticule ainsi détectée. Une correspondance entre les images

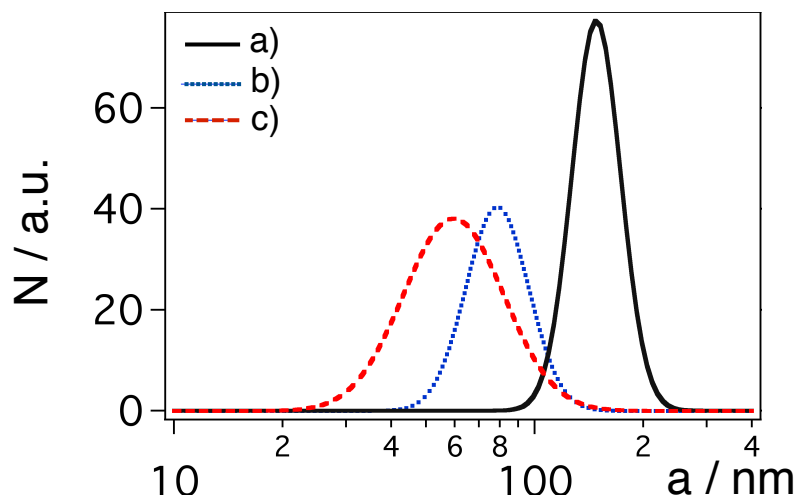


FIGURE I.3 – Spectres de diffusion dynamique de lumière, pour les solutions colloïdales obtenues avec des durées différentes de centrifugation : a) 5 minutes à 11 000 tours par minute b) 10 minutes à 11 000 tours par minute et c) 15 minutes à 11 000 tours par minute. L'axe des ordonnées est en unité arbitraire. La concentration relative en petites particules augmente avec la durée de la centrifugation comme cela est attendu. Le nombre total de particules ainsi sélectionnées devient en revanche très petit.

issues de ces deux types de mesures par balayage de l'échantillon nous donnera la caractérisation complète d'une nanoparticule : sa taille et sa forme, son signal optique vis à vis de l'excitation à deux photons, et finalement son orientation tridimensionnelle (cf. Chapitre II).

La solution colloïdale obtenue précédemment est déposée à la tournette sur une lamelle de microscope en verre. Après évaporation du solvant, on obtient une couche homogène de polymère, d'une épaisseur d'environ 100 nm et qui enveloppe des nanoparticules de KTP bien dispersées. Pour pouvoir repérer une nanoparticule, nous avons créé une grille de repérage dans le polymère. Cette grille est réalisée en deux étapes :

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

Pour la première étape, nous plaçons directement sur l'échantillon une grille de cuivre, qui est en fait une grille de microscope électronique à transmission (TEM) dont la maille est carrée de 25 μm de côté. Puis nous plaçons l'ensemble dans un bâti de gravure ionique (RIE) sous un plasma d'oxygène pendant 15 à 45 minutes. Pendant cette étape, les ions O^- du plasma vont éliminer progressivement la partie de polymère qui est exposé. À la fin, il reste sur l'échantillon uniquement la partie de polymère ayant été protégée par la grille de cuivre, ainsi que les particules de KTP qui n'interagissent pas avec les ions O^- . Une image de la grille de polymère, observée sous microscope à lumière blanche, est présentée sur la figure I.4.

Pour pouvoir graver des chiffres sur la grille de polymère, nous focalisons fortement un faisceau laser femtoseconde d'une puissance moyenne de 75 à 100 mW, avec un taux de répétition de 86 MHz, et à la longueur d'onde 986 nm. Cet éclairage intense photodétruit le polymère et laisse une marque. À l'aide d'un balayage par miroir du faisceau contrôlé par un programme de commande, nous pouvons tracer des chiffres sur l'échantillon, comme montré sur la figure I.5. Avec ces chiffres, l'identification de chaque nanoparticule de KTP est rendue possible et peut être retrouvée sans difficulté, même après avoir ôté l'échantillon du microscope.

I.2 Mise en évidence en microscopie à deux photons de la GSH par un nanocristal de KTP

Nous utilisons les propriétés optiques linéaires et non-linéaires du KTP donnés dans la référence (66). À la longueur d'onde de 986 nm utilisée pour l'excitation à deux photons, l'absorption du KTP est négligeable (35). La taille des particules, comprise entre 30 nm et 100 nm, est suffisamment petite devant la longueur d'onde d'excitation pour pouvoir négliger, au moins en première approximation, les effets dus à la dispersion chromatique, comme par exemple l'effet de l'accord de phase, ou ceux dus à une éventuelle forme anisotrope de la nanoparticule.

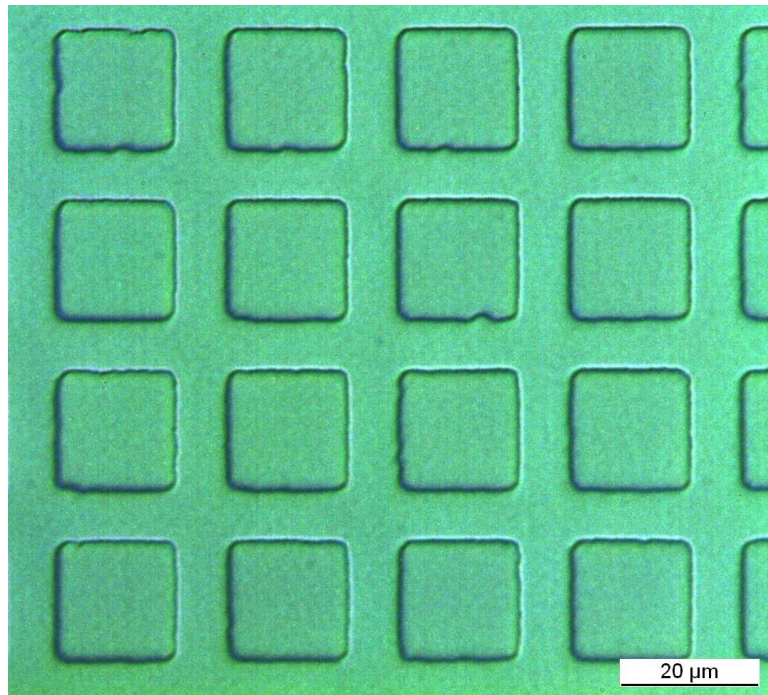


FIGURE I.4 – *Observation en lumière blanche sous microscope de la surface de l'échantillon, après gravure ionique : le polymère est éliminé à travers les trous carrés de taille environ 20 µm de côté, laissant une grille de polymère.*

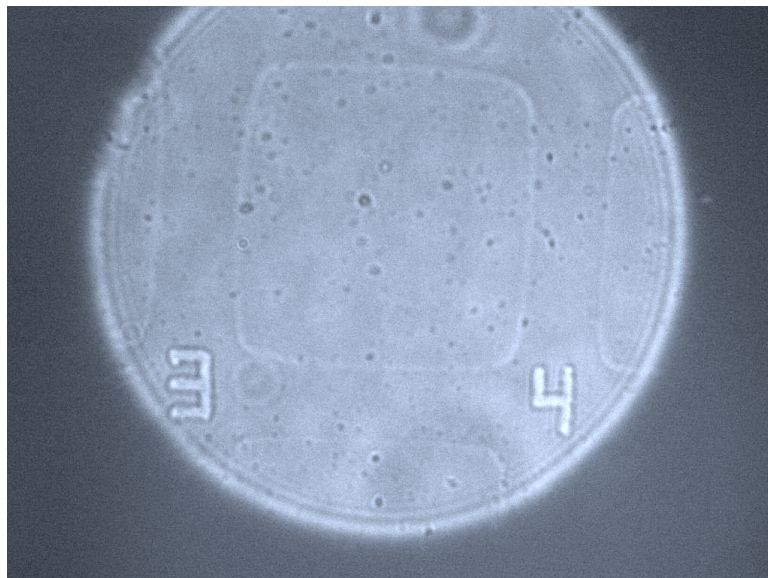


FIGURE I.5 – *Observation en lumière blanche sous microscope d'une grille de polymère marquée par des chiffres ayant été créés par gravure laser. Ces chiffres permettent une identification des zones carrées d'observation, et permettent de repérer un nanocristal dans une zone donnée.*

I.2.1 Microscope à deux photons : dispositif expérimental

Description du dispositif

Dans son principe, le microscope à deux photons développé pour faire cette étude est similaire à celui ayant été mis au point dans le cadre de la thèse de Véronique LE FLOC'H (31). Notons cependant que la plupart des composants optiques, électroniques et informatiques de l'expérience ont été changés et améliorés. De nouvelles techniques (imagerie défocalisée, détection cohérente homodyne équilibrée, microscopie à force atomique *in situ* et excitation par un faisceau radial) ont été mises au point, et seront discutées aux chapitres suivants. Dans cette partie, nous rappelons brièvement le montage associé au microscope à deux photons.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure I.6. Il se compose essentiellement d'une source laser femtoseconde, une lame demi-onde motorisée qui permet de contrôler l'état de polarisation du faisceau d'excitation, un microscope en configuration inversée qui permet l'excitation et la collection du signal, un miroir dichroïque et un ensemble des filtres optiques, un système de balayage contrôlé par ordinateur et deux photodiodes à avalanches qui permettent la détection du signal en régime de comptage de photons, ainsi que la réalisation d'une analyse en polarisation du signal de seconde harmonique. Enfin, une caméra CCD très sensible permet d'enregistrer le diagramme d'émission de chaque nanocristal de KTP. Ce dispositif, réalisé entièrement par les ateliers du laboratoire, est très modulable et permet une grande flexibilité dans la réalisation des expériences.

Laser femtoseconde Ti :Sa

L'excitation infrarouge de l'échantillon est réalisée par un laser à saphir dopé titane (Tsunami, Spectra-Physics). Ce laser est pompé en continu par un laser YAG doublé (Millenia, Spectra-Physics) et délivre des impulsions femtosecondes, d'une durée d'environ 100 à 150 fs avec un taux de répétition de 86 MHz. La longueur d'onde du laser est accordable entre 970 et 1060 nm dans notre configuration. À la longueur d'onde de 986 nm avec laquelle la plupart des études ont été effectuées, la puissance moyenne en sortie du laser est d'environ 400 mW. Cette puissance est atténuée jusqu'à une valeur typique de 1 à 20 mW avec une lame demi-onde placée devant un polariseur.

Miroir dichroïque et filtres optiques

Le miroir dichroïque que nous utilisons permet de séparer l'excitation infrarouge et le signal de seconde harmonique émis dans le vert en réfléchissant plus de 90% les longueurs d'onde plus grandes que 750 nm et en laissant passer plus de 90% les longueurs d'onde plus courtes que 700 nm. Comme le montre le spectre de transmission de ce miroir, qui possède une absorption quasi nulle, le faisceau laser à longueur d'onde 986 nm est réfléchi à environ 99% et le signal de seconde harmonique émis à la longueur d'onde de 493 nm est transmis à environ 95% (cf. figure I.7).

Un filtre optique passe-haut est placé en amont de ce miroir dichroïque, afin d'éliminer le faisceau YAG de pompe résiduel. Un filtre passe-bande, centré sur la longueur

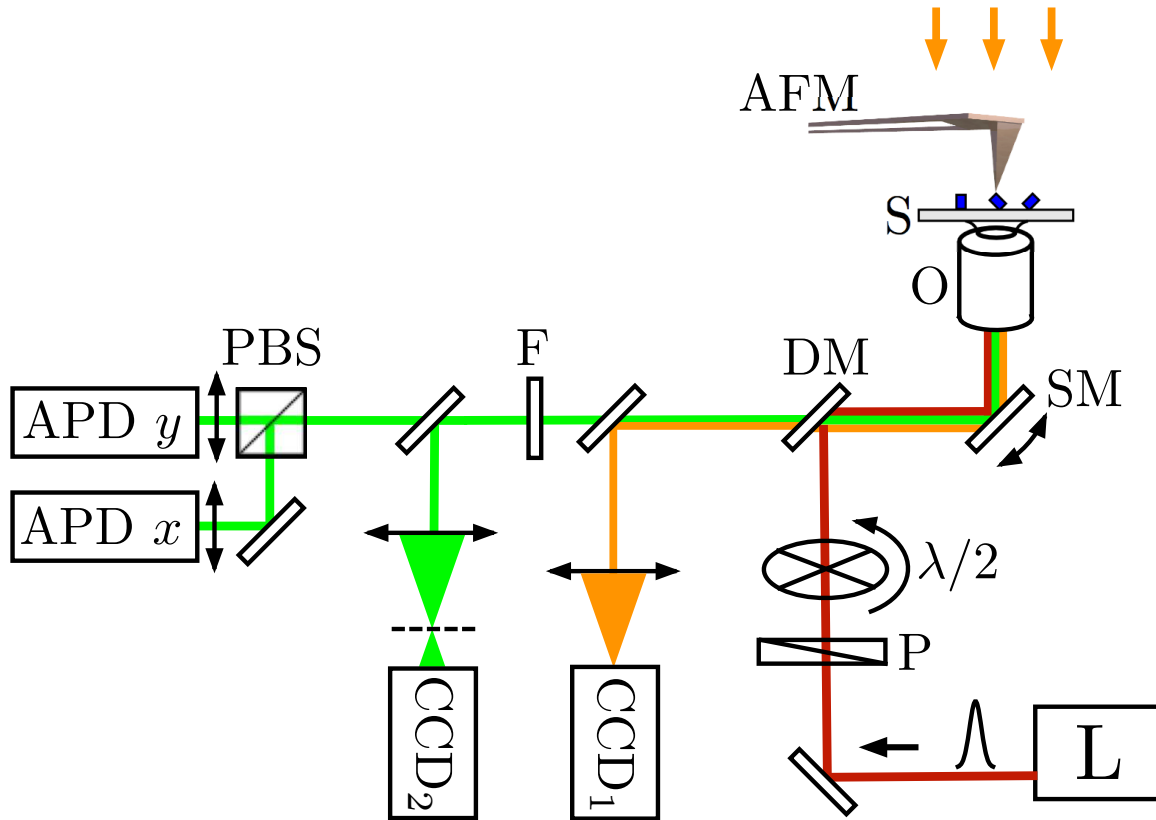


FIGURE I.6 – Dispositif expérimental de microscopie de seconde harmonique. L : laser femtoseconde infrarouge à la longueur d'onde de 986 nm et à un taux de répétition de 86 MHz; P : polariseur; $\lambda/2$: lame demi-onde sur un support motorisé de rotation; DM : miroir dichroïque; SM : miroir de balayage; O : objectif de microscope à immersion, d'ouverture numérique $ON = 1.4$ et de grandissement $\times 100$; S : platine de translation permettant un balayage de l'échantillon; AFM : pointe de microscope à force atomique; $CCD1$: caméra CCD pour l'image en lumière blanche; $CCD2$: caméra ultrasensible; F : filtre interférentiel détectant le rayonnement vert de seconde harmonique; PBS : cube séparateur de polarisation; APD : photodiode à avalanche fonctionnant en régime comptage de photons.

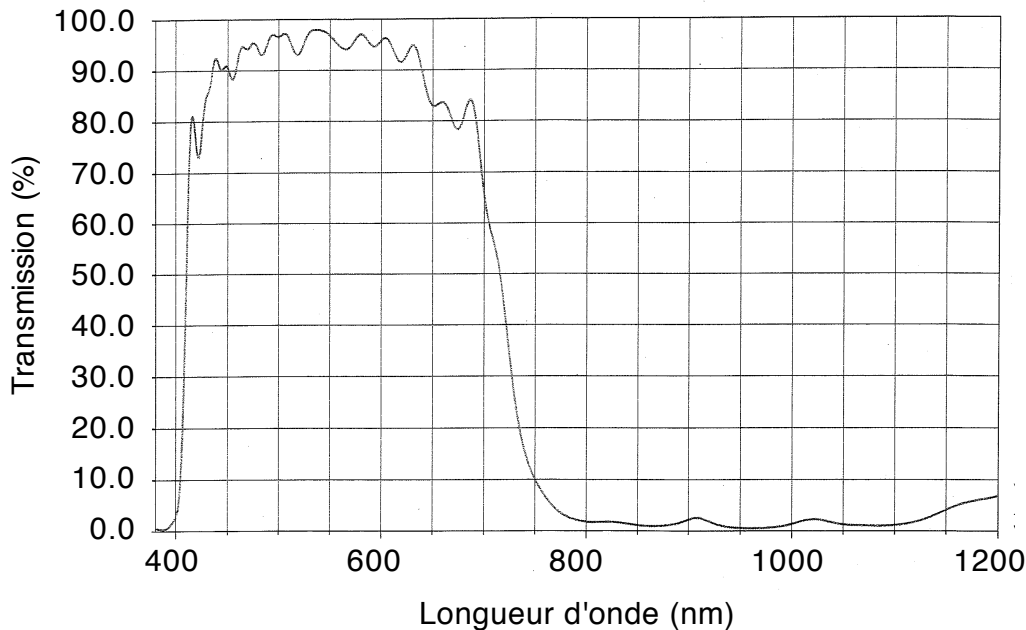


FIGURE I.7 – *Spectre de transmission du miroir dichroïque utilisé pour l'excitation infrarouge.*

d'onde de $500 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$, permet de sélectionner uniquement le signal de seconde harmonique. Notons que ce filtre est enlevé lors des études spectrales avec un spectrographe.

L'objectif de microscope

Nous utilisons un objectif de microscope Nikon à immersion dans l'huile correspondant à un indice de réfraction $n = 1.51$, avec une grande ouverture numérique $ON = 1.4$ et un grandissement $\times 100$ pour des lentilles de tube de focale 200 mm. Cet objectif est configuré pour travailler à l'infini à travers une lame de verre d'épaisseur 0.17 mm avec un indice de réfraction $n=1.51$. Dans ces conditions, le demi-angle de collection vaut environ 69° , ce qui permet une focalisation forte sur la surface de l'échantillon et une très bonne collection de signal.

Dispositif de balayage, détection et contrôle par ordinateur

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

avalanche, nous reconstruisons une carte des signaux "GSH" sur l'échantillon.

L'ensemble de l'expérience est piloté par un programme écrit avec le logiciel IGOR. Ce programme permet également de contrôler la position de la lame demi-onde motorisée, ce qui permet de sélectionner l'état de polarisation linéaire du faisceau exciteur.

Les autres parties plus spécifiques du montage expérimental (imagerie défocalisée, microscope à force atomique ...) sont schématisées sur la figure I.6 pour une vue complète du dispositif expérimental. Elles seront décrites ultérieurement, dans les parties appropriées.

Résolution spatiale du microscope

Le microscope permet de réaliser à la fois des observations en microscopie en lumière blanche et des images par balayage du faisceau femtoseconde focalisé en microscopie non-linéaire. Avec la microscopie en lumière blanche, l'objectif de microscope de grande ouverture numérique permet d'obtenir une résolution latérale théorique de

$$d = 0.61 \times \frac{\lambda}{ON} \quad (\text{I.1})$$

selon le critère de Rayleigh et pour une onde plane incidente, soit environ 250 nm pour les longueurs d'onde du visible. Cette résolution spatiale permet de distinguer deux objets séparés de 250 nm sur l'échantillon. Une image typique de cette observation est présentée sur la figure I.8. Les différents objets observés en lumière blanche ont une taille bien inférieure à la longueur d'onde visible. Le contraste obtenu sur les images est dû à une diffusion de lumière par les nanoparticules. Cette diffusion provient de la différence d'indice de réfraction entre les nanoparticules diffusantes, ici les cristaux de KTP (avec $n_{KTP} \approx 1.8$) et le matériau polymère ($n_{PVP} \approx 1.5$) dans le cas où les nanoparticules sont dans une matrice de polymère, ou de la différence d'indice de réfraction entre les nanoparticules de KTP et de l'air ambiant dans le cas où le polymère a été enlevé.

Pour la génération de seconde harmonique, l'émission est d'autant plus grande que l'intensité crête de l'excitation I_{exc} est grande, et ce selon une loi quadratique en I_{exc} . Par conséquent, seules les nanoparticules au foyer de l'objectif de microscope peuvent émettre un rayonnement de seconde harmonique significatif.

De façon similaire à la microscopie par fluorescence à deux photons (76), nous pouvons définir un volume d'excitation. Pour la longueur d'onde infrarouge utilisée, $\lambda = 986$ nm, la largeur à mi-hauteur de la tache focale du laser infrarouge est de $d = 430$ nm selon l'équation (I.1). En tenant compte de la dépendance quadratique en intensité de la GSH, le volume d'excitation a une largeur de l'ordre de $d/\sqrt{2}$, soit environ 300 nm. Dans notre expérience, nous balayons ce volume d'excitation avec une nanoparticule de diamètre a , en assimilant celle-ci à une sphère. La taille effective de l'image correspondant à cette nanoparticule est donc la convolution de ce volume avec la taille de la nanoparticule. Pour une nanoparticule de KTP de taille

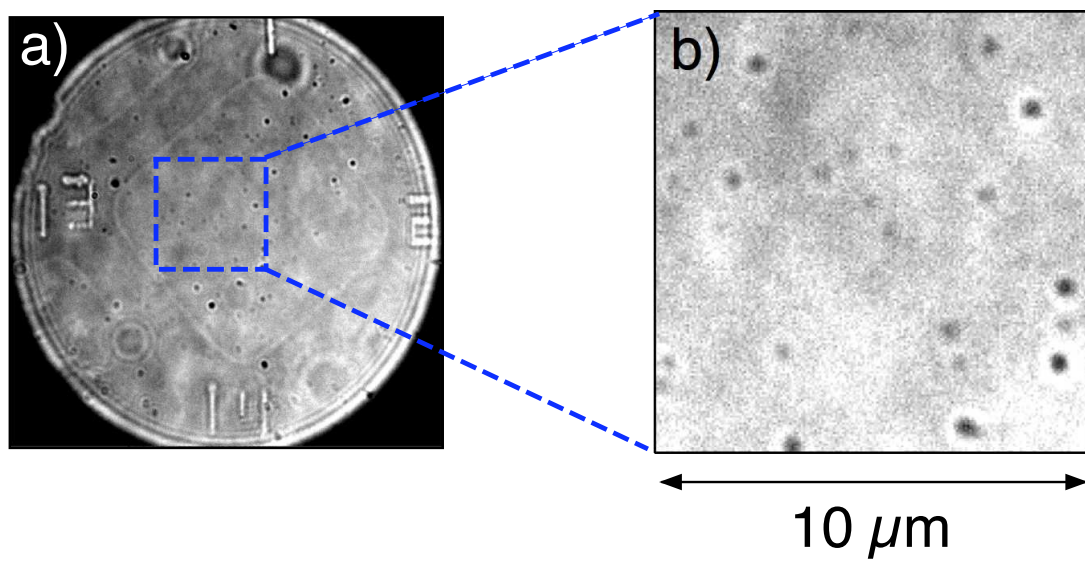


FIGURE I.8 – (a) : Image en lumière blanche de l'échantillon structuré, sur laquelle apparaît une zone sans polymère entourée par une grille en polymère. Cette zone est repérée par les chiffres. (b) : Agrandissement mettant en évidence les nanoparticules repérées par leur diffusion (points noirs)

comprise entre 30 nm et 100 nm, la largeur à mi-hauteur de la tache de convolution est d'environ 330 nm à 400 nm, comme effectivement observé sur la figure I.9.

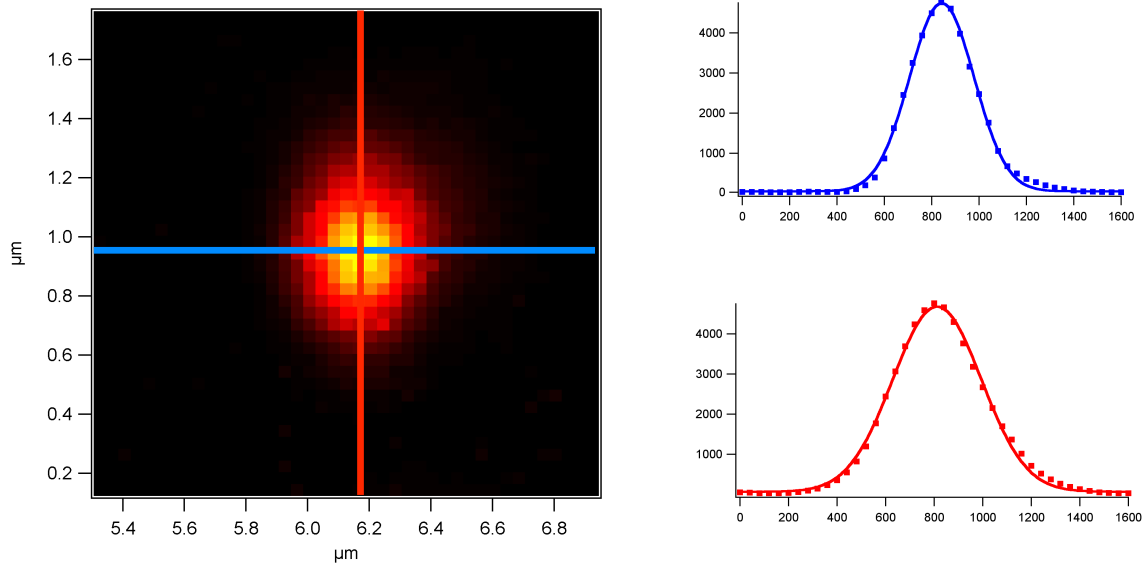


FIGURE I.9 – *Image en GSH d'un nanocristal de KTP de taille comprise entre 30 et 100 nm, obtenue par balayage. Les profils selon les directions X (en bleu) et Y (en rouge) ont des largeurs à mi-hauteur de respectivement 330 nm et 430 nm. La forme elliptique de la tache de balayage est expliquée par la forme elliptique du faisceau à la sortie du laser Ti :Sa.*

La figure I.9 révèle également que la largeur à mi-hauteur de deux profils de la tache n'est pas identique selon les deux directions X et Y. Cela est dû à la forme elliptique du faisceau à la sortie du laser, mesurée de façon indépendante avec une caméra CCD, et qui pourrait a priori être corrigé par un système d'anamorphose¹.

Polarisation du champ électromagnétique au point focal de l'objectif de microscope

Le faisceau laser utilisé pour l'excitation optique possède un profil d'intensité gaussien, avec une polarisation linéaire. Ce profil est conservé quand le faisceau se propage à travers les différents composants optiques sur le montage jusqu'à l'objectif de microscope. À cause de très forte ouverture numérique de celui-ci, le profil d'intensité cesse d'être gaussien dans le plan focal de l'objectif de microscope, avec notamment

1. Cependant la forme elliptique de la tache focale n'est pas critique pour les expériences réalisées, un système d'anamorphose de deux prismes pouvant allonger la durée de l'impulsion d'excitation, ce qui réduit significativement le signal de seconde harmonique. Nous faisons le choix de garder la forme du faisceau, et d'utiliser le système d'anamorphose uniquement quand il est nécessaire.

l'apparition d'une composante longitudinale du champ électrique à certains endroits de ce plan (59). Néanmoins, dans notre cas, cette composante n'est pas très intense par rapport aux composantes transverses, et nous pouvons supposer que la polarisation du champ reste transverse dans le plan focal où est située la nanoparticule en restant identique à la polarisation linéaire incidente. Cette propriété de la polarisation du champ au foyer de l'objectif de microscope assure que nous pouvons contrôler la polarisation d'excitation sur un nanocristal avec la lame demi-onde à $\lambda = 986$ nm qui est placée sur le trajet du faisceau excitateur (cf. figure I.6).

Réponse en polarisation du signal de seconde harmonique émis par une nanoparticule de KTP

Nous considérons dans cette étude des nanoparticules de KTP dont la taille est inférieure ou égale à 100 nm. Pour ces particules, petites devant la longueur d'onde d'excitation, nous pouvons utiliser l'approximation dipolaire, comme détaillé dans l'Annexe 1. L'émission d'une nanoparticule de KTP sera approchée par celle du dipôle associé à la réponse non-linéaire d'ordre deux induite par le champ excitateur \mathbf{E} , dont l'expression est donné par :

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}$$

avec des composantes spatiales

$$p_i = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

. Le tenseur $\chi^{(2)}$ de susceptibilité d'ordre deux du KTP possède un coefficient $\chi_{ZZZ}^{(2)}$, où Z est l'axe 3 du KTP, qui dépasse largement tous les autres coefficients du tenseur. Dans une première approximation, nous pouvons donc ne tenir compte que de ce coefficient $\chi_{ZZZ}^{(2)}$. Une étude plus fine est réalisée dans le Chapitre II. Le dipôle non-linéaire induit est alors réduit à

$$p_Z = \epsilon_0 \chi_{ZZZ}^{(2)} E_Z E_Z$$

et le nanocristal ne répond qu'à la composante du champ parallèle à son axe Z , un champ excitateur perpendiculaire à cet axe ne conduisant pas à une émission de seconde harmonique. Par conséquent, quand on balaye un tel nanocristal avec une polarisation dans le plan focal, seuls les nanocristaux dont l'axe Z est proche de la polarisation du champ incident sont révélés. Une illustration de ce résultat est présenté sur la figure I.10.

Pour révéler l'ensemble de la distribution des nanocristaux, il faut par conséquent deux balayages avec deux polarisations perpendiculaires selon les axes X et Y , ou bien utiliser un faisceau polarisé circulairement. Cependant, pour ces types d'excitation, les nanocristaux dont l'axe Z est perpendiculaire au plan de l'échantillon ne peuvent être détectés.

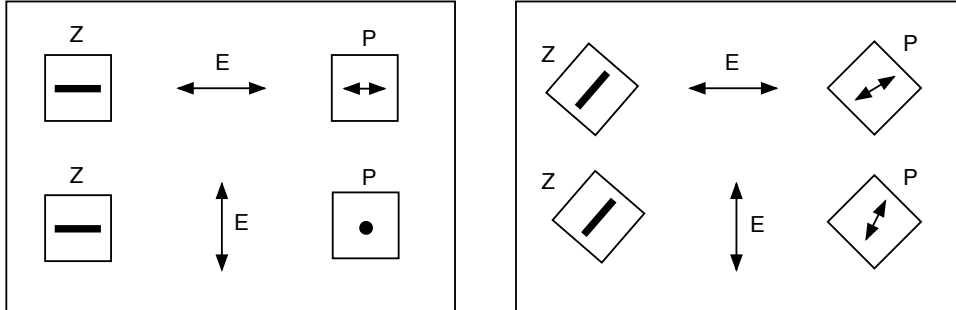


FIGURE I.10 – Illustration de la sensibilité de la réponse en polarisation pour une nanoparticule de KTP. Z est l'axe 3 du cristal de KTP, E la polarisation d'excitation et P la polarisation non-linéaire induite. Cette polarisation non-linéaire est proche de zéro si la polarisation d'excitation est perpendiculaire à l'axe Z .

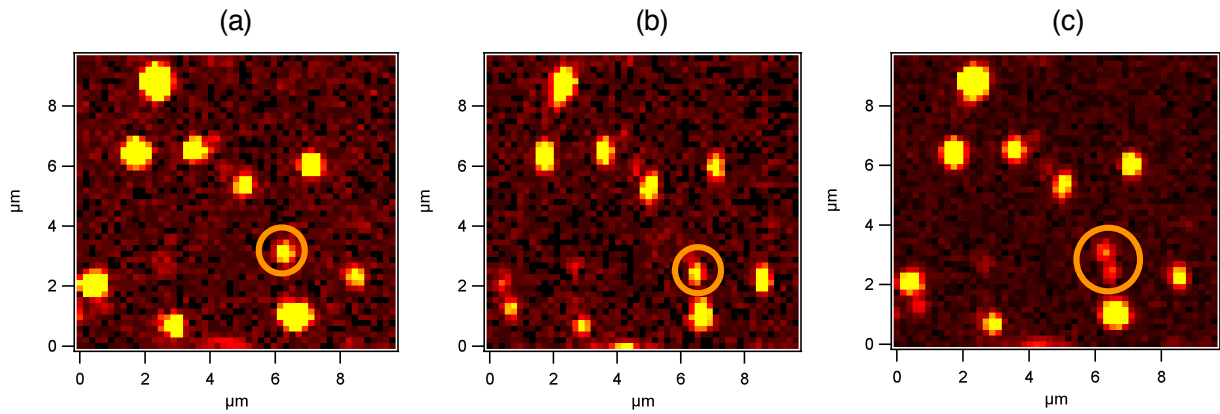


FIGURE I.11 – Image de balayage en microscopie de seconde harmonique pour un échantillon de nanoparticules de KTP. (a) image obtenue avec une polarisation horizontale, (b) avec une polarisation verticale et (c) somme de ces deux images. Les nanoparticules sont révélées différemment sur les deux premières images, comme mis en évidence par le cercle jaune.

En réalité, le KTP possède cinq coefficients non-linéaires non nuls (cf. Annexe A), de sorte qu'un nanocristal dont l'axe Z est perpendiculaire au plan d'échantillon peut également générer un signal de seconde harmonique grâce aux autres coefficients non-linéaires du tenseur $\chi^{(2)}$. Mais ce signal est en général faible par rapport à l'émission des autres nanocristaux dont l'axe Z est plus proche de la polarisation du champ incident. Pour bien révéler ces nanocristaux, nous avons utilisé un modulateur utilisant une cellule de cristaux liquides (1) qui permet d'obtenir au point de focalisation une polarisation perpendiculaire au plan de l'échantillon (65).

Le modulateur se compose d'une marche de phase de pas demi-onde, d'une lame demi-onde et d'une cellule contenant un cristal liquide avec une orientation tournant le long de la propagation du faisceau (figure I.12). Ce modulateur permet d'obtenir un faisceau circulaire de polarisation radiale. La focalisation de ce faisceau polarisé radialement par un objectif de grande ouverture numérique permet d'obtenir une composante longitudinale du champ électrique au foyer de l'objectif.

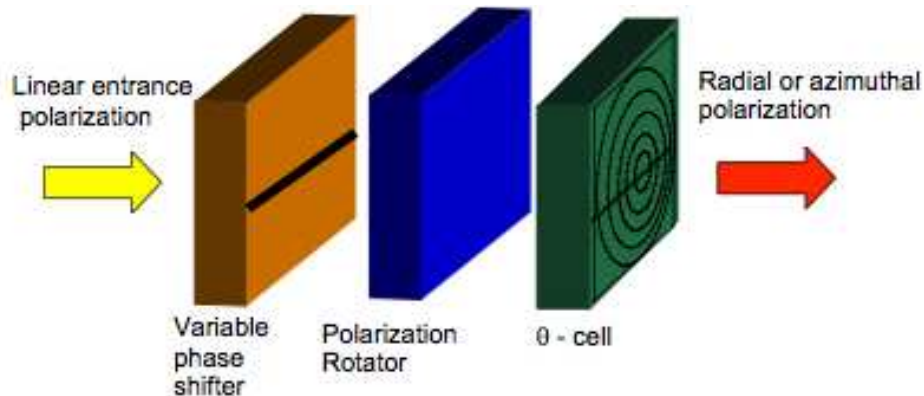


FIGURE I.12 – Configuration du modulateur : le faisceau entrant polarisé linéairement est divisé en deux parties par la marche de phase, sa polarisation est éventuellement tournée par la lame demi-onde, puis la polarisation est sortie radiale ou azimutale après la cellule contenant un cristal liquide (θ -cell dans la figure).

Niveau typique de signal et limite de détection en régime de comptage de photons

Pour les études sur les nanocristaux de KTP, nous utilisons typiquement une puissance moyenne d'excitation comprise entre 0.5 et 20 mW. Ces puissances sont choisies en fonction de l'intensité du signal de GSH et du rapport signal à fond désiré. Un fond dans l'image lors du balayage peut être dû à une diffusion du laser d'excitation sur la surface de l'échantillon ou sur d'autres éléments optiques, à une émission parasite des différents éléments optiques sur le trajet des faisceaux, à la lumière ambiante insuffisamment réduite par les filtres ou encore au coups d'obscurité des photodiodes à avalanche.

Avec un filtre passe-bande centré sur la longueur d'onde du signal de GSH (500 ± 20 nm), nous pouvons éliminer efficacement la diffusion du laser et la lumière ambiante qui constitue la contribution la plus importante au fond. Ce filtrage spectrale permet d'obtenir des images de très grand rapport signal à fond, comme le montre la figure I.13. Sur cette image typique obtenue en balayage, pour une puissance incidente moyenne de 8 mW, nous obtenons une fréquence de comptage d'environ 250 KHz et un rapport signal-sur-fond d'environ 250. Ce qui nous donne une grande facilité pour pouvoir identifier et analyser des nanocristaux individuels.

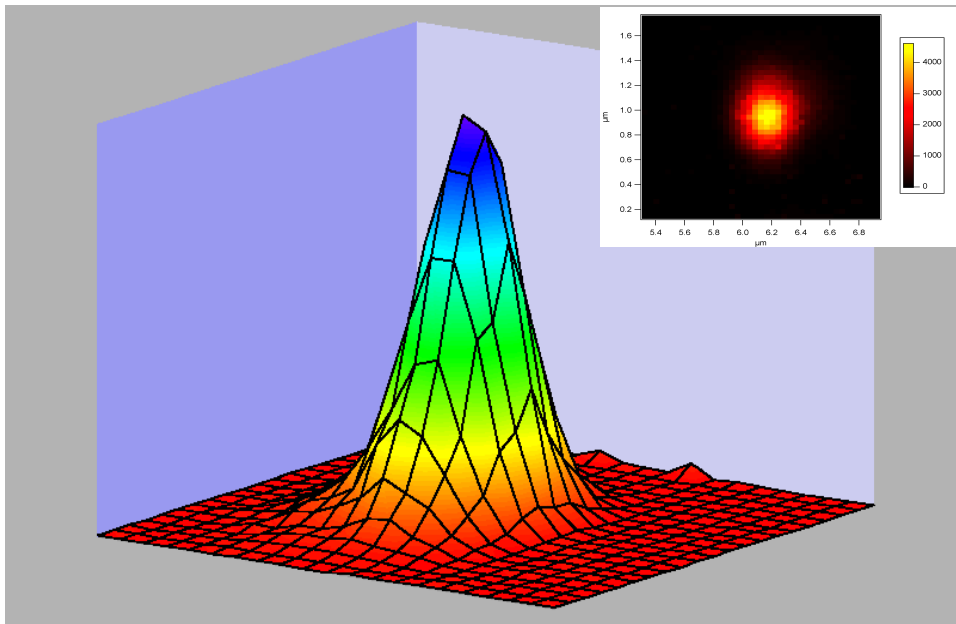


FIGURE I.13 – *Vue en trois dimensions de l'image d'une nanoparticule de KTP uniquement obtenue par balayage de la surface de l'échantillon. Le rapport signal à fond correspondant à l'émission GSH est de l'ordre de 250. L'insert montre l'image de la même nanoparticule en échelle de couleur.*

Le fond de signal restant provient donc principalement du bruit des détecteurs et de la fluorescence qui n'est pas totalement filtrée optiquement. Ces deux sources de bruit ne varient pas ou varient linéairement en fonction de la puissance d'excitation. Contrairement à elles, la génération de seconde harmonique est un processus à deux photons de sorte que le signal varie quadratiquement en fonction de la puissance d'excitation. Le rapport signal à fond peut donc être amélioré en augmentant simplement la puissance d'excitation. Cependant, il existe une limite physique à cette puissance d'excitation, comme les parties suivantes vont le préciser.

Le bruit électronique des photodiodes à avalanche, dû à leurs coups d'obscurité, constitue le fond ultime lorsque tous les autres signaux parasites ont pu être éliminés. Ce bruit vaut environ 100 Hz pour les photodiodes que nous utilisons. Pour pouvoir observer le signal d'émission de seconde harmonique d'une nanoparticule, le rapport signal à fond doit être au moins égal à l'unité. Avec cette méthode de détection,

on ne peut donc détecter les nanoparticules dont le signal de seconde harmonique donne une fréquence de comptage inférieure à 100 Hz, excitées à la puissance limite. L'amélioration de cette limite de détection sera discutée dans le Chapitre III.

I.2.2 Analyse du signal d'émission d'un nanocristal de KTP

Nous considérons maintenant l'émission de seconde harmonique d'un nanocristal de KTP en fonction des conditions d'excitation.

Analyse spectrale

La figure I.14 montre l'analyse spectrale du signal émis par un nanocristal de KTP, sans placer un filtre passe-bande centré sur la longueur d'onde de la GSH. Le signal collecté est dirigé vers un spectrographe par un miroir basculable placé juste devant les photodiodes. Une comparaison entre le spectre obtenu pour un nanocristal de KTP et le spectre mesuré sur une position voisine sur le même échantillon montre clairement l'apparition d'un pic unique centré sur 493 nm, correspondant à la longueur d'onde moitié de celle du laser d'excitation à 986 nm. Ce même pic est obtenu en focalisant le faisceau d'excitation sur la surface d'un cristal de KTP servant de référence.

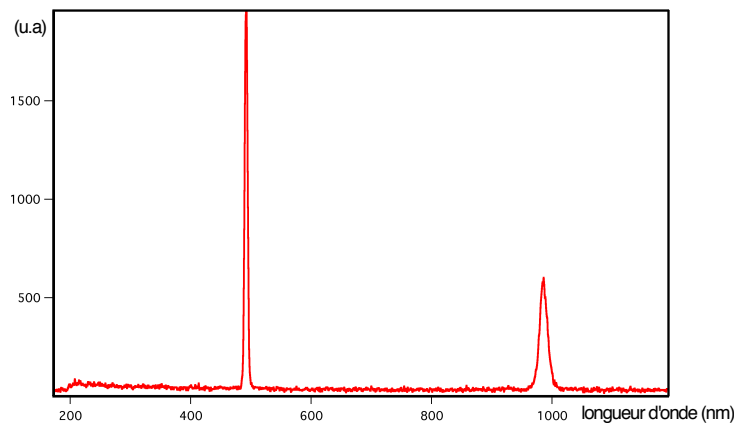


FIGURE I.14 – Analyse spectrale réalisée sur un nanocristal unique de KTP montrant un pic d'émission à 493 nm. Le pic à droite sur le spectre correspond à la longueur d'onde d'excitation de 986 nm, qui n'est pas totalement coupée.

Stabilité du signal GSH

Comme le spectre d'émission d'un nanocristal de KTP excité à la longueur d'onde de 986 nm le montre, la fluorescence à deux photons n'est pas présente. Cela signifie que le nanocristal de KTP n'est pas excité dans un état électronique réel et que la génération de seconde harmonique est non résonante, comme cela est attendu. En effet, les études sur les indices de réfraction du KTP montrent une transparence de ce dernier pour la longueur d'onde du laser ainsi que pour le signal de GSH (35).

Le caractère non résonant du processus de GSH est essentiel pour la stabilité du signal. En effet, dès lors que le système se trouve dans un état excité réel, il peut exister des processus photoinduits qui dégradent sa capacité à générer le signal, comme cela est souvent observé pour les cristaux organiques non-linéaire (57).

La figure I.15 montre le suivi temporel du signal de seconde harmonique d'un nanocristal de KTP, excité à une puissance moyenne de 8 mW focalisée sur lui. Cette expérience, comme toutes les expériences que nous avons réalisées, a été effectuée dans les conditions ambiantes. Le graphe montre une stabilité parfaite du signal pendant une durée de deux heures, la faible variation du signal étant due à l'instabilité mécanique du montage. En mettant à profit la structuration de l'échantillon pour repérer une position donnée à sa surface, cette photostabilité parfaite nous a permis de retrouver le même nanocristal, d'une fois sur l'autre, et d'effectuer différents types de mesure, les expériences pouvant être séparées de plusieurs mois.

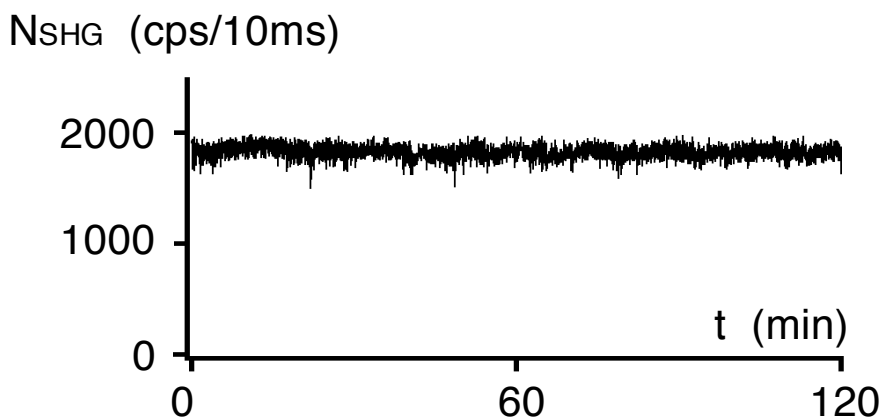


FIGURE I.15 – Évolution temporelle du signal de seconde harmonique pour une nanoparticule de KTP sous une excitation intense. Le signal est parfaitement stable pendant une durée de l'ordre de deux heures.

Signal de seconde harmonique en fonction de la puissance d'excitation

Nous avons testé dans cette expérience le caractère non-linéaire d'ordre deux de l'émission d'une nanoparticule de KTP, ainsi que sa photostabilité, pour différentes

puissances moyennes d'excitation. Pour cela, nous avons mesuré le taux de comptage en fonction de la puissance moyenne d'excitation, mesurée à l'entrée de l'objectif de microscope.

Dans un premier régime, le taux de comptage est proportionnel au carré de la puissance moyenne d'excitation comme attendu pour un processus induit à deux photons. Le signal reste parfaitement stable jusqu'à une puissance incidente moyenne de l'ordre de 45 mW. Cette puissance correspond à une intensité de l'ordre de 12 MW/cm² au point de focalisation, soit une densité d'énergie de 0.13 J/cm² par impulsion. Au-delà de ces valeurs, le signal d'émission commence à "saturer" et il apparaît une "explosion" pour une puissance moyenne d'excitation d'environ 55 mW. Cette puissance maximale pouvant être supportée par les nanocristaux, ainsi que le comportement, ont été confirmés par de très nombreuses observations, sur différents nanocristaux de taille comparable. Nous supposons que ce comportement anormal est dû à une modification de la structure microscopique du KTP, conduisant à une absorption plus forte du rayonnement pompe. Cet effet a été observé pour des cristaux massifs de KTP (24; 15)

Signal de seconde harmonique en fonction d'autres caractéristiques du laser

Pour un nanocristal donné, nous pouvons chercher à optimiser l'émission, pour atteindre un niveau de signal détecté le plus grand possible. Cette optimisation peut être effectuée en changeant les paramètres de l'excitation laser. Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Varsovie, initiée par Dominique CHAUVAT, nos collègues ont réalisé une expérience dans laquelle l'impulsion du laser d'excitation sur un nanocristal de KTP a été diminuée d'un ordre de grandeur, passant de 150 fs à 13 fs, tout en gardant la même puissance moyenne. Le résultat montre un gain d'un facteur $\times 7$ sur l'intensité d'émission (74). Ce résultat ouvre la voie à des améliorations possibles du signal de GSH d'un nano-KTP.

I.2.3 Mesure par microscopie à force atomique de la taille d'un nanocristal de KTP

La génération de seconde harmonique est un processus cohérent. De plus, pour le cristal de KTP non-centrosymétrique, l'émission de seconde harmonique s'effectue principalement en volume. En effet, dans un modèle "moléculaire" très schématique, le champ de seconde harmonique généré par chacune des mailles du cristal s'ajoute de façon cohérente aux champs émis par les autres mailles, et le champ de seconde harmonique total est alors proportionnel au volume du cristal lorsque celui-ci est suffisamment petit par rapport à la longueur d'onde, pour pouvoir négliger tout effet de déphasage dû à la propagation dans le matériau. Le signal détecté par les photodétecteurs étant proportionnel au carré du champ électrique de l'onde à la

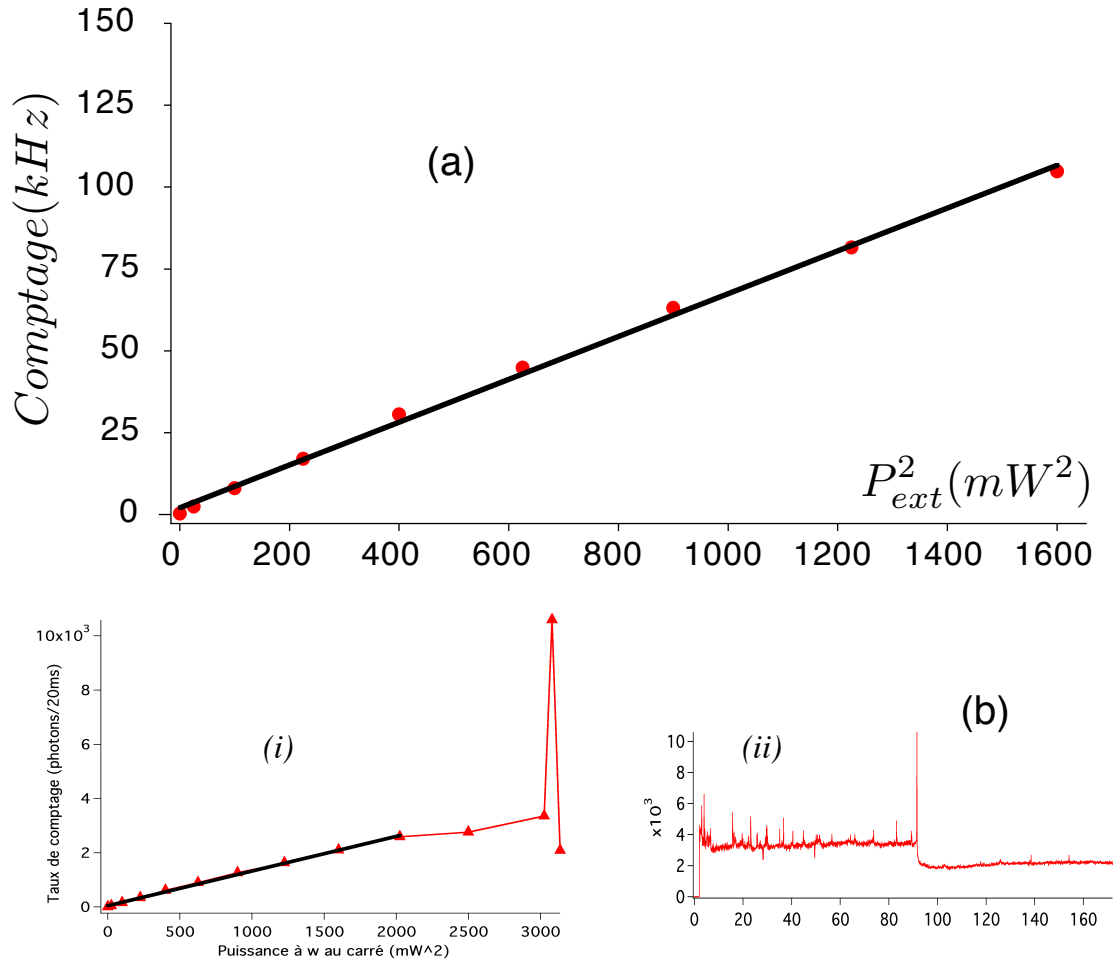


FIGURE I.16 – Variation du signal de seconde harmonique d’une nanoparticule de KTP en fonction de la puissance moyenne d’excitation. (a) Le nombre de photons détectés est d’abord proportionnel au carré de la puissance d’excitation, comme attendu pour un phénomène induit à deux photons. (b) À très forte puissance moyenne d’excitation, supérieure à 45 mW, le signal cesse de varier de façon quadratique et n’est plus stable. Ce phénomène correspond au seuil de dommage du cristal de KTP, comme le révèlent les images (iii) et (iv) obtenues respectivement avant et après avoir dépassé ce seuil.

fréquence harmonique, il est donc proportionnel au carré du volume, c'est-à-dire à la puissance six en fonction de la taille du nanocristal émetteur.

Le signal de seconde harmonique généré par un nanocristal varie donc très vite en fonction de sa taille. Une détermination précise de la taille d'une nanoparticule est donc indispensable pour pouvoir évaluer l'efficacité de la génération de seconde harmonique, ainsi que pour estimer la taille de la plus petite nanoparticule de KTP que nous puissions détecter dans les configurations de l'expérience.

La mesure de diffusion dynamique de lumière (DDL) sur la solution colloïdale de nanoparticules de KTP nous a déjà permis d'avoir une estimation d'ensemble de la distribution en taille des nanoparticules (cf. figure I.3). Cependant, le caractère statistique de cette mesure ne nous permet pas une estimation précise sur une nanoparticule. Alternativement, comme détaillée dans une partie précédente, la taille d'un nanocristal de KTP peut être évaluée en observant l'élargissement de la tache de balayage sur cette nanoparticule par rapport à la tache de balayage sur une nanoparticule de taille connue. Néanmoins, cette méthode ne fournit qu'une comparaison relative et très dépendante de la façon dont le laser d'excitation est focalisé sur la surface de l'échantillon.

Nous avons réalisé une mesure de la taille d'une nanoparticule par microscopie à force atomique. Sur une zone parfaitement identifiée (figure I.17 a,b), nous avons réalisé une image par balayage du signal de GSH (figure I.17 d) et l'image correspondante en topographie par microscopie à force atomique en mode contact intermittent (figure I.17 c). La correspondance entre les deux images permet d'identifier clairement une nanoparticule donnée, et nous pouvons ainsi associer de façon non ambiguë la taille d'un nanocristal de KTP au taux de détection pour le signal de seconde harmonique qu'elle produit.

Une image topographique plus résolue sur un nanocristal de KTP a été réalisée (cf. point numéroté #1 sur la figure I.17). Cette image révèle une forme relativement rectangulaire, qui suggère l'existence de faces cristallines de la particule. Les mesures donnent une hauteur d'environ 60 nm et une taille transverse d'environ 120 nm. Tandis que la mesure en hauteur n'est pas entachée d'erreur systématique, la taille transverse est certainement surestimée par la convolution de la taille réelle de la nanoparticule avec la forme de la pointe utilisée pour la mesure AFM.

Remarquons aussi que le processus d'élimination du polymère par plasma d'oxygène décrit dans la section I.1.2 n'est pas parfait. Il subsiste vraisemblablement de petites particules de polymère sur l'échantillon.

I.2.4 Nanocristaux de KTP obtenus par synthèse chimique

Cette partie a été dévolue à l'étude de nanocristaux de KTP, isolés à partir de d'une poudre résiduelle de croissance cristalline. Cette méthode est très peu coûteuse et nous avons pu obtenir des particules de dimension nanométrique. Mais comme nous ne pouvons pas contrôler la densité de particules au départ, il est difficile d'aboutir à une

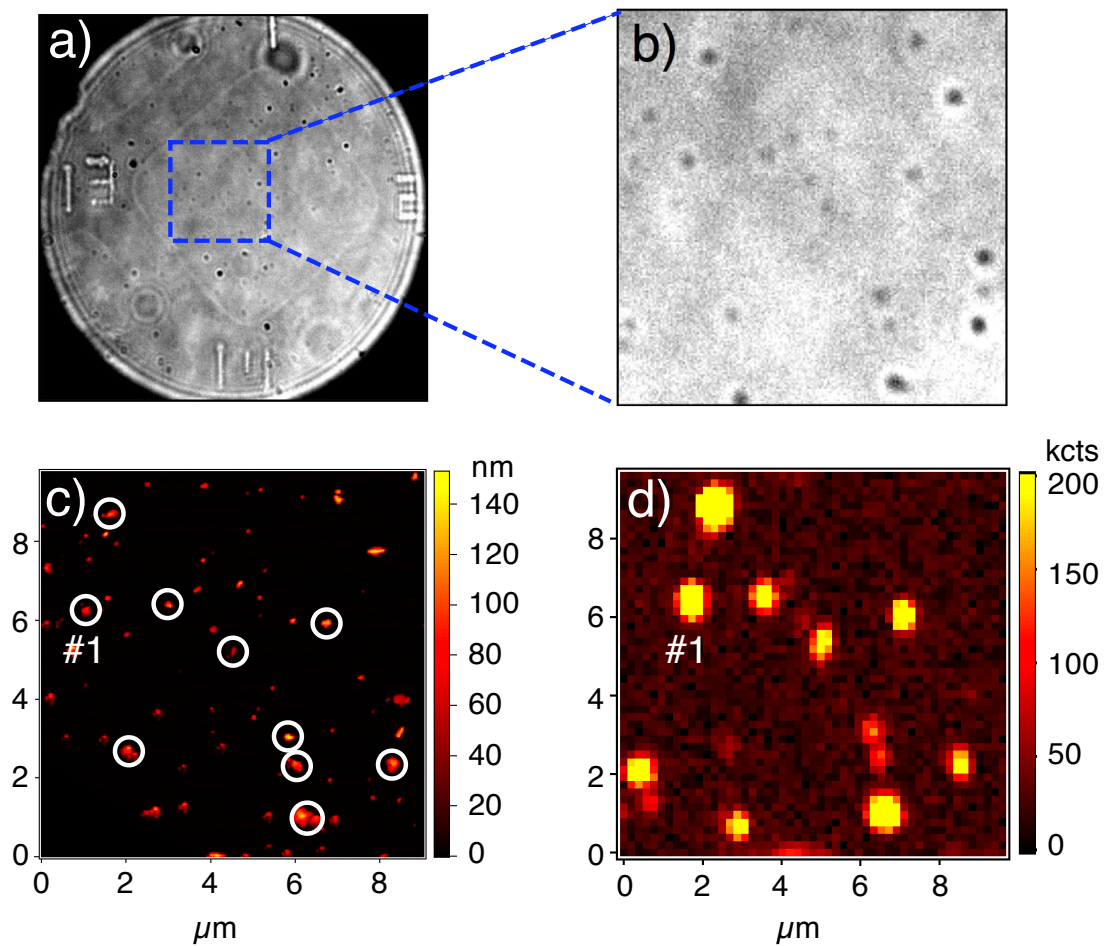


FIGURE I.17 – Images observées en microscopie optique sous lumière blanche (a et b), en microscopie à force atomique (c) et en émission de seconde harmonique (d), sur une même zone de l'échantillon structuré. La correspondance entre ces images permet de corréler l'intensité de l'émission de seconde harmonique avec la taille de la nanoparticule émettrice (cf. le point repéré par #1)

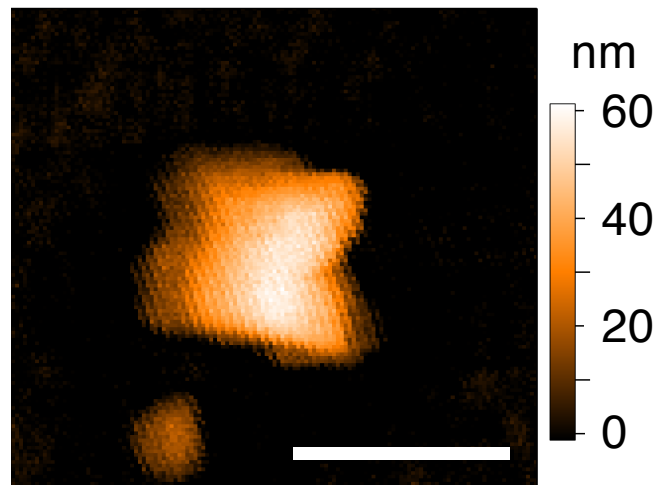


FIGURE I.18 – *Image topographique détaillée de la nanoparticule de KTP repérée par #1 sur la figure précédente. Cette image révèle une forme proche d'un parallélogramme, qui est la forme cristalline du KTP. La hauteur mesurée de la particule est de 60 nm sur cette image*

distribution monodisperse et reproductible de particules au moyen de la méthode de tri en taille par centrifugation. De plus, le signal détecté par les photodétecteurs varie fortement en fonction de la taille des nanoparticules, à la puissance six. Ainsi sur une distribution assez large de taille de particules, le signal de seconde harmonique émis par les particules les plus grosses domine largement, au point de masquer totalement le signal des petites particules. Ce qui rend difficile la détection des plus petites particules. De plus, il est presque illusoire d'espérer pouvoir contrôler la taille des nanoparticules, pour ensuite pouvoir optimiser le processus de tri par centrifugation. Cette méthode, bien qu'efficace, semble difficilement transposable à une production en grande quantité de nanoparticules.

Dans ce contexte, pouvoir synthétiser des nanoparticules de KTP avec une distribution monodisperse en taille ainsi que contrôler précisément la densité de nanoparticules est un enjeu important. Thierry GACOIN, Sandrine PERRUCHAS et Cédric TARD au laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique ont pu reproduire une synthèse de nanocristaux de KTP dans une solution aqueuse de tytanyle chlorure par méthode de coprécipitation, selon une voie de synthèse imaginée par une équipe à l'Indian Institute of Technology en Inde (8). Par cette méthode, il est possible de produire en quantité des nanoparticules de KTP d'une taille entre 25 nm et 50 nm. Cette voie de synthèse est en cours de développement entre nos deux laboratoires.

I.3 Bilan du chapitre

Nous avons étudié dans cette première partie des nanocristaux individuels de KTP, optiquement par microscopie non-linéaire de seconde harmonique, et topographiquement par microscopie à force atomique. Les mesures AFM de nanocristaux individuels donnent une taille allant de 30 nm à 100 nm avec une valeur moyenne typique de 60 nm, en bon accord avec une mesure d'ensemble sur une solution colloïdale de ces nanoparticules réalisée par diffusion de lumière.

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

Avec différentes méthodes d'optimisation du signal, notamment en utilisant un laser à très courte impulsion d'une durée de 13 fs, nous estimons pouvoir détecter une nanoparticule ayant une taille d'environ 20 nm.

Chapitre II

Mesure de l'orientation d'une nanoparticule de KTP

Table des matières

II.1	Caractère tensoriel de la réponse non-linéaire	34
II.2	Analyse polarimétrique du signal de GSH	36
II.2.1	Dispositif expérimental	36
II.2.2	GSH en réflexion par un cristal de KTP massif de référence	38
II.2.3	Analyse polarimétrique d'un nanocristal de KTP	39
II.3	Imagerie défocalisée pour une nanoparticule active en GSH	41
II.3.1	Principe et réalisation expérimentale	41
II.3.2	Modélisation de l'imagerie défocalisée	42
II.3.3	Résultats expérimentaux et interprétation	45
Nanocristal de KTP immergé dans un milieu homogène .		45
Nanocristal de KTP placé sur une interface		48
II.3.4	Effet de la taille de la nanoparticule	48
II.4	Bilan du chapitre	50

Dans ce second chapitre, nous montrons qu'il est possible de déterminer l'orientation d'une nanoparticule de KTP en exploitant le caractère tensoriel de la réponse non-linéaire du second ordre. Nous rappelons brièvement la méthode d'analyse en polarisation, puis nous présentons l'analyse théorique et la réalisation pratique d'une technique d'analyse en imagerie défocalisée, pour une nanoparticule produisant un rayonnement de seconde harmonique. Finalement nous discutons l'application des deux méthodes pour déterminer l'orientation dans l'espace d'un nanocristal individuel de KTP.

II.1 Caractère tensoriel de la réponse non-linéaire

Nous nous intéressons aux nanocristaux dont la taille varie entre 30 et 100 nm. Pour ces nanoparticules de taille très inférieure à la longueur d'onde optique, une question se pose : quelle susceptibilité non-linéaire allons-nous utiliser pour déterminer leur réponse non-linéaire ? Est-ce celle du matériau massif ? En effet, même si l'origine de la génération de seconde harmonique dans un cristal comme le KTP est due à la non-centrosymétrie de chaque maille cristalline formant le cristal (49; 75), une brisure de symétrie naturelle présente sur la surface d'un nanocristal peut également produire un signal de seconde harmonique. Cette dernière contribution peut s'avérer non négligeable par rapport à la première contribution de la non-linéarité due au volume, dès lors que le cristal émetteur devient suffisamment petit pour que les effets de surface nécessitent d'être pris en compte. Nous allons tenter de donner des éléments de réponse à ces questions.

Le cristal de KTP possède une structure cristalline orthorhombique, avec une maille d'environ 1.1 nm (68). Cela signifie que pour un cristal de KTP d'une taille typique de 60 nm, chaque dimension comporte environ 60 mailles. La contribution strictement surfacique d'un matériau non centrosymétrique demande une connaissance plus approfondie au niveau moléculaire du matériau et est hors du cadre de cette thèse, mais nous pouvons avoir une estimation d'ordre de grandeur en supposant que cette contribution d'interface est comparable à celle du matériau massif confinant dans l'épaisseur d'une maille du cristal (16; 48). Dans notre cas d'un cristal de 60 mailles, la contribution volumique reste donc largement supérieure à la contribution strictement surfacique¹. Nous supposons donc que la source non-linéaire principale est uniquement volumique et nous pouvons alors utiliser la susceptibilité non-linéaire du cristal massif. Selon cette estimation, la contribution purement surfacique devient

1. $60^3/6/60^2 = 10$ en amplitude, et donc d'un facteur environ 100 en intensité

aussi significative par rapport à la contribution volumique lorsque le nanocristal a une taille inférieure à une dizaine de nanomètre.

Dans la suite du chapitre, nous allons définir l'orientation d'un cristal massif de KTP par les trois angles d'Euler (ϕ, θ, ψ) de ses axes cristallographiques (X, Y, Z) par rapport au repère (x, y, z) du laboratoire, selon la figure II.1. Possédant la même structure cristallographique, l'orientation d'un nanocristal de KTP sera définie de la même façon.

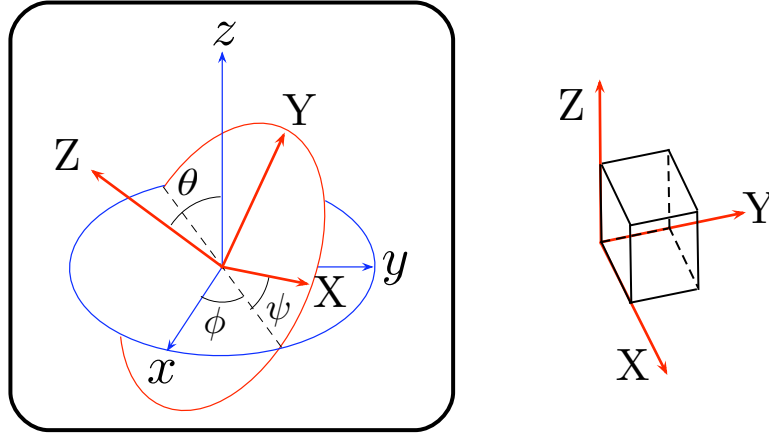


FIGURE II.1 – Définition des angles d'Euler (ϕ, θ, ψ) permettant de caractériser l'orientation d'un cristal de KTP. Le repère (x, y, z) est celui du laboratoire, avec des axes fixes. Le repère mobile (X, Y, Z) correspondent aux axes principaux du cristal de KTP.

La susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ du cristal de KTP est donnée dans le repère propre (X, Y, Z) du cristal. Elle se relie à celle dans le repère (x, y, z) du laboratoire par la formule classique de changement de repère pour les tenseurs :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\phi, \theta, \psi) = \sum_{IJK} \chi_{IJK}^{(2)} \cos(i, I) \cos(j, J) \cos(k, K) \quad (\text{II.1})$$

Le changement de repère effectué dans l'équation (II.1) peut créer de nouvelles composantes $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur de la susceptibilité non-linéaire, défini dans le repère (x, y, z) du laboratoire. Cette modification peut faire apparaître de nouveaux couplages entre les différentes composantes du champ exciteur.

Les composantes du dipôle non-linéaire induit d'ordre deux sont données par

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

Elles varient donc non seulement en amplitude, mais aussi en direction dans l'espace. La figure II.2 illustre la variation du dipôle non-linéaire induit en fonction de la polarisation d'excitation. Le dipôle GSH induit est représenté par un vecteur

(en bleu) et chaque nouvelle position de ce vecteur correspond à une rotation de 5° de la polarisation d'excitation, supposée linéaire. En considérant deux angles d'observation (cf (a) et (b)), le dipôle induit varie fortement, à la fois en amplitude et d'orientation.

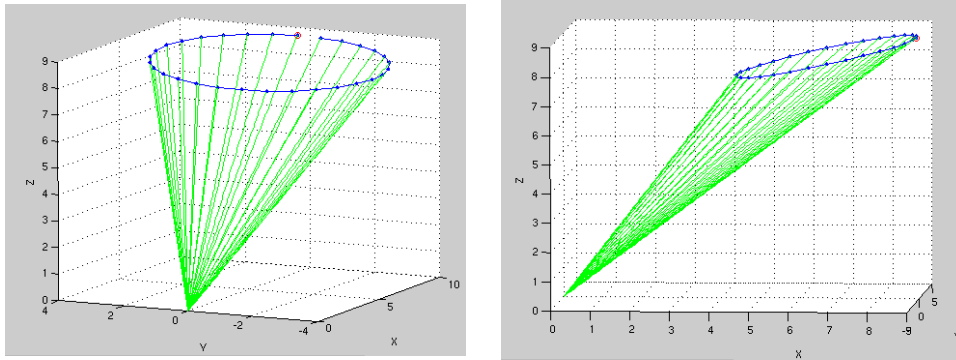


FIGURE II.2 – Cône décrivant l'évolution du dipôle non-linéaire induit pour un cristal de KTP (vecteur bleu), visualisé sous deux angles d'observation différents. Cette rotation est obtenue avec une inclinaison de 60° de l'axe Z du cristal par rapport à l'axe z de la référence du laboratoire (le vertical). Pour une particule fluorescente, ce cône se réduit à une direction avec un vecteur d'amplitude variable.

II.2 Analyse polarimétrique du signal de GSH

Cette méthode a été développée au laboratoire dans le cadre de la thèse de Véronique LE FLOC'H (31). Elle permet d'analyser le signal GSH émis par des nanoparticules et molécules organiques. Nous en rappelons les éléments essentiels.

II.2.1 Dispositif expérimental

Le montage associé à cette expérience est représenté sur la figure II.3. Une partie du montage décrit dans le Chapitre I permet ainsi d'effectuer cette analyse. Elle se compose d'une lame demi-onde motorisée, d'un miroir dichroïque et de filtres, plus la partie d'analyse constituée d'un cube séparateur de polarisation et deux photodiodes à avalanche placées sur chacune des voies de sortie. Les deux polarisations verticale et horizontale sont ainsi séparées et détectées par les deux photodiodes à avalanche. En contrôlant la rotation de la lame demi-onde et en enregistrant les signaux GSH correspondants sur les deux photodiodes, nous pouvons tracer deux diagrammes polaires qui représentent la réponse non-linéaire de la nanoparticule à différentes polarisations linéaires d'excitation du laser.

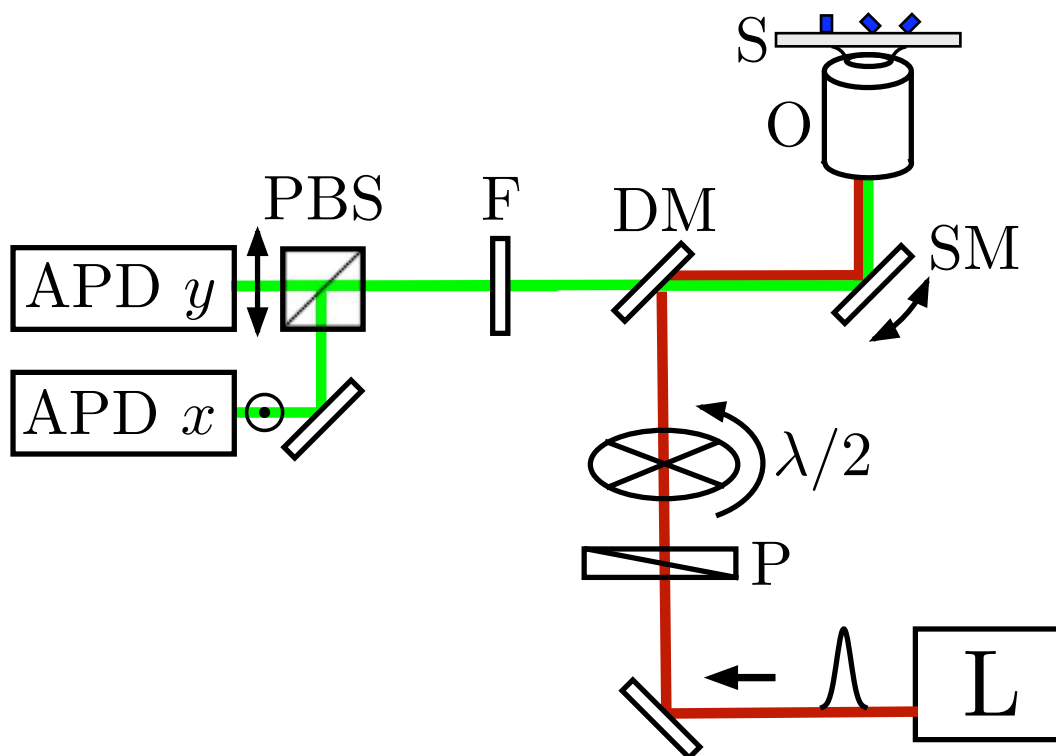


FIGURE II.3 – Partie du montage de l'expérience pour l'analyse polarimétrique. La polarisation linéaire d'excitation infrarouge est contrôlée avec la lame demi-onde $\lambda/2$. Le signal de GSH est décomposé en deux polarisations perpendiculaires par le cube séparateur de polarisation PBS et est enregistré sur les deux photodiodes APD1 et APD2 placées sur les deux voies de sortie

Une attention particulière doit être portée aux propriétés optiques du miroir dichroïque. Malgré une réflectivité assez similaire sur les deux polarisations s et p (cf. Chapitre I), le principe de fonctionnement de ce miroir, fondé sur l'anisotropie interférentielle d'un traitement multicouche diélectrique, conduit à une biréfringence de surface. Ce qui se traduit par l'apparition d'un déphasage entre les deux composantes de polarisations s et p du faisceau réfléchi. Cette différence de phase est estimée à environ 1.05 radian, et elle doit être prise en compte dans la modélisation des signaux.

II.2.2 GSH en réflexion par un cristal de KTP massif de référence

Avant d'appliquer la méthode d'analyse polarimétrique sur un nanocristal, nous avons d'abord validé cette méthode avec un cristal massif de KTP de référence, pour lequel les paramètres, comme les coefficients non-linéaires et l'orientation des axes par rapport aux faces, sont parfaitement connus.

Le cristal massif de KTP provient de la société Cristal Laser. Il a été taillé pour avoir une efficacité de conversion optimale entre le faisceau excitateur fondamental et celui de seconde harmonique, grâce à une configuration géométrique d'accord de phase à la longueur d'onde pompe $\lambda = 1064$ nm. Pour cela, les axes du cristal sont taillés aux angles ($\theta = 90^\circ, \phi = 23.5^\circ, \psi = 0^\circ$) par rapport aux coordonnées du laboratoire, c'est-à-dire au faisceau incident tombant perpendiculairement sur une face taillée du cristal. Avec cette orientation, l'axe Z selon lequel la génération de seconde harmonique est la plus efficace, se trouve situé dans le plan de l'échantillon.

Ce cristal est destiné à être utilisé pour générer un faisceau de seconde harmonique dans la direction de propagation du faisceau laser incident, car c'est dans cette direction que l'accord de phase est réalisé. Ici, nous l'utilisons comme source de GSH en réflexion, localisée au niveau de l'interface verre-KTP. En effet, lorsqu'un faisceau laser arrive sur la première interface du cristal non-linéaire, un signal de seconde harmonique est émis en réflexion. Ce phénomène a été observé dans la référence (9). Le champ de GSH obtenu est proportionnel à $\chi^{(2)} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega$ avec le tenseur $\chi^{(2)}$ défini selon les axes de référence du laboratoire et \mathbf{E} l'amplitude du champ d'excitation au point focal.

D'un autre point de vue, l'origine de la GSH dans le KTP résulte de la non-centrosymétrie dans la structure de chaque maille constituant le cristal. Dans un modèle simple, le champ de seconde harmonique en réflexion peut être simplement considéré comme l'addition cohérente dans la direction de la réflexion des champs de GSH générés par toutes les mailles. L'hyperpolarisabilité de chaque maille étant proportionnelle à la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ dans la référence du laboratoire, le champ GSH en réflexion l'est donc aussi.

Une comparaison du nombre de photons détectés expérimentalement avec l'intensité du signal calculé de cette façon est montré sur la figure II.5, en prenant en

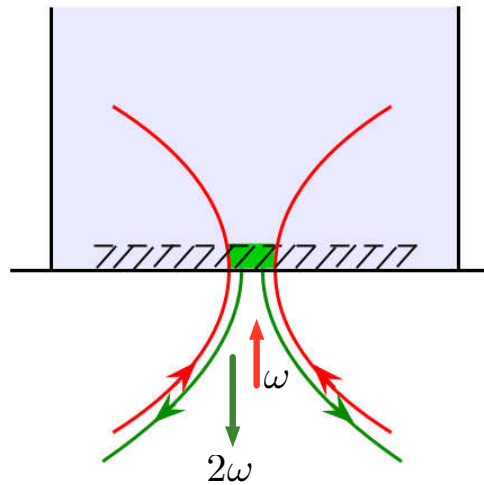


FIGURE II.4 – Génération de seconde harmonique en réflexion pour un faisceau focalisé sur la face d'entrée d'un cristal massif de KTP.

compte l'effet de la biréfringence du miroir dichroïque. Une très bonne correspondance modélisation-observation expérimentale est obtenue, confirmant que notre approche est fondée.

II.2.3 Analyse polarimétrique d'un nanocristal de KTP

Le principe de l'analyse ayant été validée grâce à un cristal KTP massif utilisé pour référence, nous allons l'appliquer à l'étude d'un nanocristal de KTP. Il y a néanmoins une différence substantielle entre les deux situations. En effet, alors que le cristal massif de KTP a une orientation unique et bien définie, un nanocristal de KTP peut avoir une orientation parfaitement arbitraire dans l'espace. Ceci, pour certaines orientations, implique une variation très forte de l'orientation du dipôle non-linéaire induit lors de la rotation de la polarisation excitatrice. Or, la quantité de lumière qui est collectée dans l'ouverture numérique de l'objectif de microscope dépend fortement de l'orientation du dipôle émetteur et des indices de réfraction. Le signal des photodiodes à avalanche est donc le produit de l'intensité réellement émise par le dipôle non-linéaire et de l'efficacité de collection correspondante par l'objectif de microscope. Nous allons en tenir compte dans les calculs.

La figure II.6 montre un exemple d'enregistrement pour un diagramme polaire expérimental d'un nanocristal de KTP, comparé au diagramme polaire calculé pour les angles $(\theta = 15^\circ, \phi = 70^\circ, \psi = 60^\circ)$ et $(\theta = 30^\circ, \phi = 70^\circ, \psi = 60^\circ)$ du nanocristal. Nous remarquons que pour un diagramme de polarisation donné, nous pouvons trouver plusieurs orientations correspondantes du cristal, si la différence d'intensité n'est pas prise en compte. Une variation de l'angle θ du nanocristal modifiant peu ce diagramme, cette analyse est finalement peu sensible à cet angle d'orientation polaire.

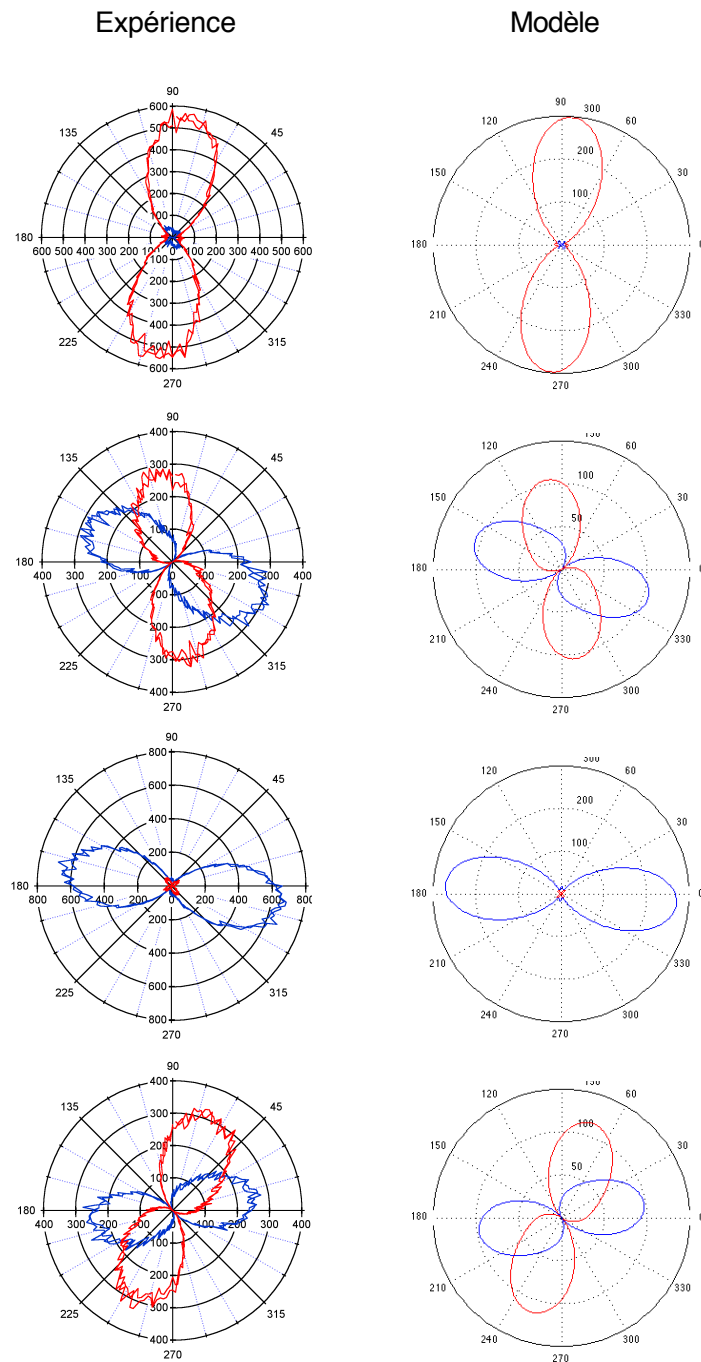


FIGURE II.5 – *Comparaison expérience-modélisation, pour le signal de GSH en réflexion d'un cristal massif de KTP. Le cristal est tourné par pas de 45° au tour de l'axe vertical de l'objectif de microscope. Remarquons une légère dissymétrie ainsi que des motifs fins, près de l'origine des diagrammes. Ces effets sont dus à la biréfringence induite par le miroir dichroïque et apparaissent dans la modélisation.*

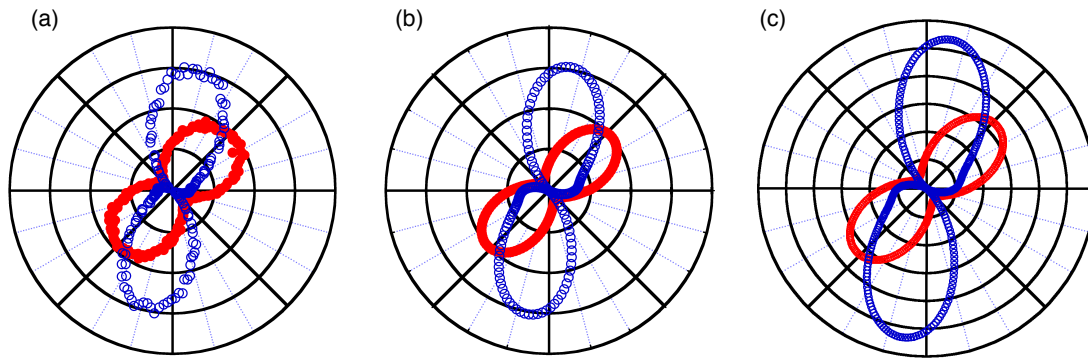


FIGURE II.6 – Diagramme polaire d’une analyse en polarisation (a) expérimentale, (b) calculé avec les angles ($\theta = 15^\circ, \phi = 70^\circ, \psi = 60^\circ$) et (c) ($\theta = 30^\circ, \phi = 70^\circ, \psi = 60^\circ$). On n’observe quasiment pas de différence entre (b) et (c), qui montre une faible dépendance de cette méthode vis-à-vis de l’inclinaison θ du nanocristal.

II.3 Imagerie défocalisée pour une nanoparticule active en GSH

II.3.1 Principe et réalisation expérimentale

Développée initialement pour l’étude de la fluorescence de molécules individuelles (11; 55), puis appliquée au cas des nanocristaux semiconducteurs (19), la méthode d’imagerie défocalisée est fondée sur une idée simple. Un émetteur individuel étant de taille très petite devant la longueur d’onde, il émet de la lumière comme un dipôle avec un diagramme de rayonnement dépendant de son orientation dans l’espace. Au lieu d’enregistrer l’image optique de l’émetteur sur le plan focal de l’objectif de microscope qui collecte sa luminescence, nous pouvons enregistrer son diagramme de rayonnement en imageant hors du plan focal (figure II.7). À partir des images ainsi enregistrées, nous pouvons remonter à l’orientation du dipôle émetteur via une modélisation appropriée.

Pour réaliser une telle expérience, nous utilisons un objectif de microscope de grande ouverture numérique (objectif Nikon à immersion, $\times 100$, O.N = 1.4). Nous avons dans un premier temps utilisé un échantillon de nanocristaux de KTP déposés à la tournette sur une lamelle de microscope avec une grande épaisseur de polymère. Les nanocristaux se trouvent dans un milieu homogène, ce qui évite des effets de modification du diagramme de rayonnement de chaque nanoparticule dus à une éventuelle interface de type air-verre, qui rendrait l’interprétation des images défocalisées plus complexe. Ensuite, nous utilisons une lentille de tube de focale 200 mm et une caméra CCD très sensible (Andor iStar) placée à une distance de 16 mm du foyer de la lentille de tube, décalée vers l’objectif de microscope. Cette distance a été choisie expérimentalement pour obtenir un bon compromis entre une taille suffisamment

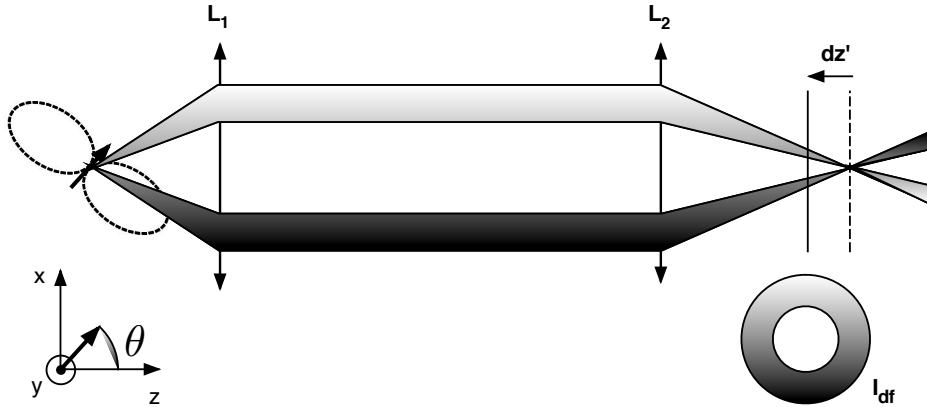


FIGURE II.7 – *Principe de l'imagerie défocalisée. Un dipôle d'émission (représenté par le vecteur à gauche) placé au foyer de l'objectif de microscope (lentille L_1). Il émet un diagramme de rayonnement dépendant de son orientation représenté par les deux lobes d'émission. L'image I_{df} de ce diagramme de rayonnement est collectée sur une caméra CCD placée à une distance dz' par rapport au plan image d'observation fourni par la lentille L_2 , qui fixe avec L_1 le grandissement du système optique d'imagerie.*

grande de la tache défocalisée de façon à avoir une bonne résolution en terme de pixel de la caméra, ainsi qu'une intensité suffisante de l'image du diagramme de rayonnement de chaque dipôle, par rapport au bruit de la caméra. En effet, le signal détecté correspond à l'émission d'un nanocristal et donc à un flux de photons très faible qu'il ne faut pas "diluer" sur une image trop grande. Notons que l'émission des nanocristaux est très stable (cf Chapitre I), nous pouvons accumuler les détections de photons émis sur une durée pouvant dépasser quelques minutes. Cette limite est fixée par la stabilité mécanique du montage.

II.3.2 Modélisation de l'imagerie défocalisée

Nous avons modélisé la formation de l'image du diagramme de rayonnement d'un nanocristal de KTP sur la caméra CCD en fonction de l'orientation 3D de ses axes cristallins, de la polarisation d'excitation, et en prenant en compte un à un les composants optiques présents sur le trajet du faisceau correspondant au rayonnement de seconde harmonique émis par la nanoparticule. Dans cette première modélisation, que nous avons mise en oeuvre grâce à un programme MATLAB, la taille de la nanoparticule est négligée : l'émission est celle d'un dipôle non-linéaire ponctuel, induit dans le matériau de taille nanométrique par l'excitation pompe. Nous présentons à la fin de ce Chapitre II les résultats d'une modélisation plus rigoureuse de la diffusion non-linéaire de la nanoparticule, réalisée en collaboration avec Nicolas SANDEAU et Sophie BRASSELET (63). Le calcul numérique, correspondant au résultat d'un

programme écrit en langage FORTRAN, permet de déterminer la taille limite de la nanoparticule, au dessus de laquelle un modèle plus complet de diffusion doit être pris en compte.

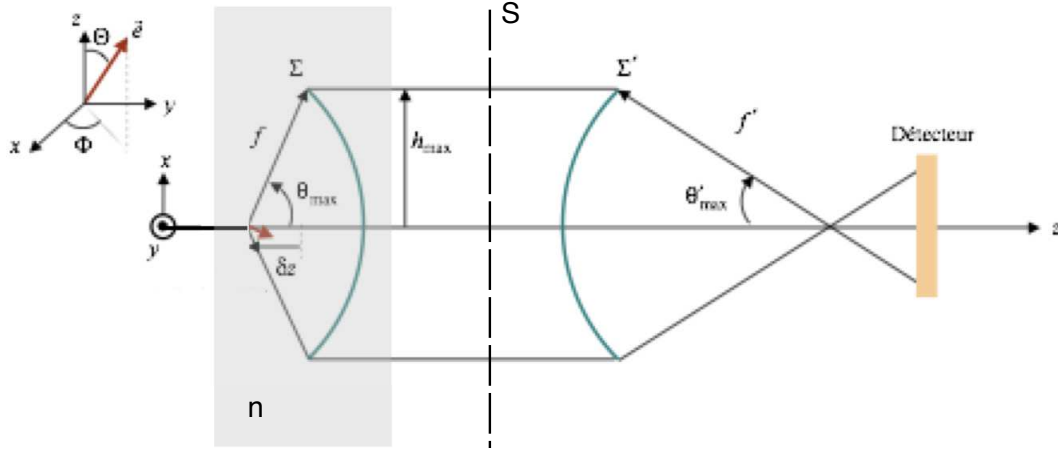


FIGURE II.8 – Schéma optique de la modélisation de l'imagerie défocalisée. Le dipôle émetteur est représenté par un vecteur et est placé au foyer d'un objectif de microscope à immersion équivalent à une lentille de focale f . Le dipôle peut être totalement immergé dans un milieu d'indice de réfraction n (par exemple un matériau polymère) ou à l'interface. Σ et Σ' sont les sphères objet et image. θ_{max} et θ'_{max} sont les angles maximaux de collection de l'objectif de microscope et de la lentille de tube utilisée pour la formation de l'image. La défocalisation du détecteur est équivalente dans l'espace d'entrée à une défocalisation δz au niveau de l'objectif.

Polarisation d'excitation

Nous prenons en compte dans cette étape la modification de la polarisation du champ au foyer de l'objectif de microscope, due à la biréfringence du miroir dichroïque.

Emission du signal GSH par le nanocristal

Le dipôle non-linéaire induit dans le nanocristal est calculé par

$$P_i^{(2\omega)} = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

où les $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont les composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux du nanocristal dans le référentiel du laboratoire. Le rayonnement de ce dipôle dans l'angle de collection de l'objectif de microscope est ensuite décomposé en un nombre discret d'angles solides élémentaires, avec pour chacun le vecteur d'onde moyen correspondant. La propagation de chacune des ondes planes associées est ensuite caractérisée par ce vecteur d'onde, une amplitude, une phase et une polarisation.

Prise en compte des interfaces

Le diagramme de rayonnement d'un dipôle près d'une interface peut être modifié

très fortement, d'une part par des effets d'interférence et d'autre part par le saut entre les indices de réfraction des matériaux de part et d'autre de l'interface (46). Ces effets d'interfaces sont pris en compte dans la modélisation, au moyen du formalisme des matrices de transmission (5) qui se prête bien à un outil de calcul comme MATLAB. À la fois les effets d'interférence et les sauts d'indice de réfraction sont pris en compte dans ce formalisme.

Nous présentons sur la figure II.9 un exemple de modification du diagramme de rayonnement d'un dipôle près d'une interface de type verre-air, calculée par ce formalisme. La densité angulaire de rayonnement est tracée, dans le cas d'un dipôle sur la surface, puis à $\lambda/4$ du dioptre et enfin à $\lambda/2$ du dioptre. Nous observons dans tous les cas une préférence d'émission du dipôle vers le milieu ayant le plus fort indice de réfraction, avec une concentration d'intensité, autour de l'angle critique du milieu. Ce comportement est significativement différent de celui d'un dipôle dans un milieu homogène, où le diagramme de rayonnement sera symétrique. Notons que ce calcul reproduit le résultat de la référence (5).

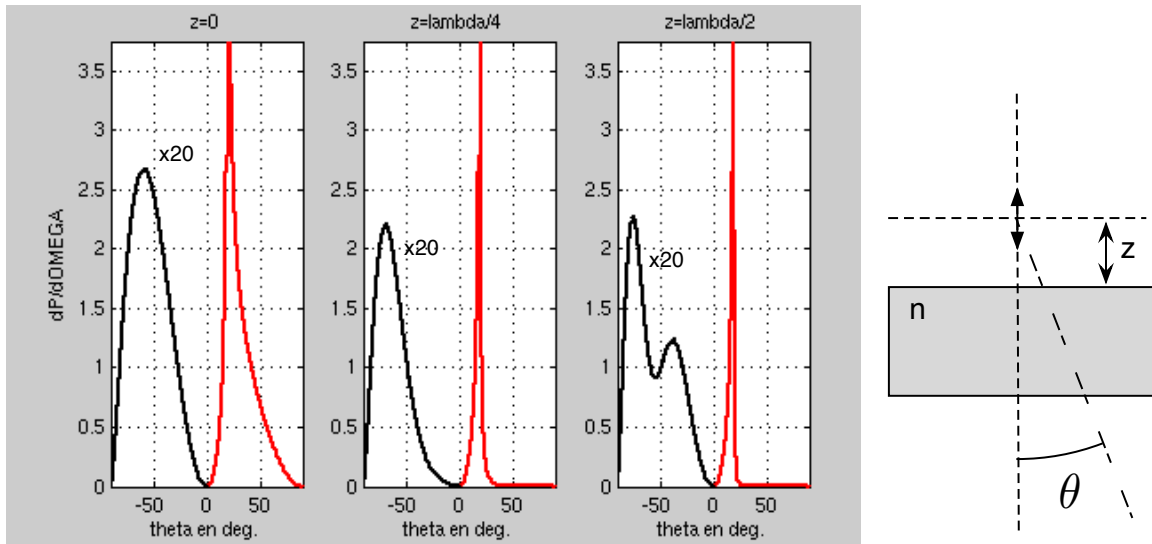


FIGURE II.9 – Diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire perpendiculaire à une interface, à la position (a) sur une interface, (b) à $\lambda/4$ de l'interface et (c) à $\lambda/2$ de l'interface. Sur chaque graphe, l'angle positive correspond à l'émission vers le milieu avec le plus fort indice de réfraction. Le calcul a été effectué avec une interface entre de l'air (indice de réfraction pris égal à l'unité) et un milieu avec un indice de réfraction de 3. L'angle critique de réfraction est $\theta_c = 18.4^\circ$.

Prise en compte de la défocalisation et de l'aberration sphérique de la lentille de tube

La défocalisation de la lentille de tube est prise en compte en ajoutant une phase $\Delta\phi_{\text{def}}$ correspondant à chaque onde plane se propageant. Cette phase est proportionnelle à la distance de défocalisation. L'aberration sphérique correspond à l'aberration géométrique la plus susceptible d'intervenir dans le montage optique en raison de

l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé pour collecter le rayonnement de seconde harmonique émis par la nanoparticule. Elle est également prise en compte en ajoutant une phase $\Delta\phi_{\text{sph}}$ différente pour chaque onde plane.

Calcul du champ sur la caméra CCD de détection

La distance focale de la lentille de tube étant très grande par rapport à l'extension du faisceau signal incident, l'approximation paraxiale peut être utilisée. Dans cette approximation, l'amplitude du champ électromagnétique sur la caméra CCD de détection est obtenue par transformation Fourier de la somme des amplitudes des ondes propagatives arrivant sur le plan de défocalisation où est placé le détecteur. La distribution d'intensité de l'image est obtenue en prenant le carré de l'amplitude totale.

II.3.3 Résultats expérimentaux et interprétation

Nanocristal de KTP immergé dans un milieu homogène

La méthode a été d'abord appliquée à des nanocristaux de KTP ayant une taille d'environ 80 nm et sans présence de l'interface. Les nanocristaux étaient immergés dans une couche épaisse de polymère de PVP, avec un indice de réfraction $n = 1.52$ recouvrant l'échantillon. Dans cette condition, le nano-KTP peut être considéré comme émettant le rayonnement dans un environnement diélectrique homogène. Nous enregistrons plusieurs images correspondant à différentes polarisations linéaires d'excitation du nanocristal. Le résultat est représenté sur la figure II.10.

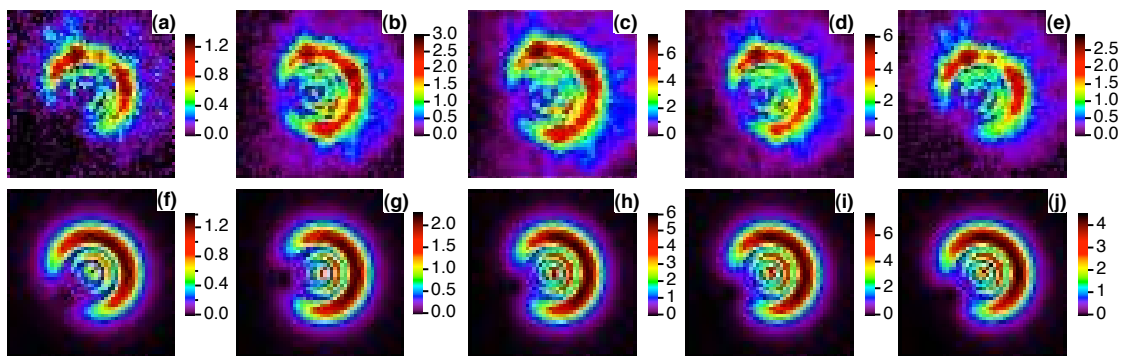


FIGURE II.10 – Images défocalisées pour le rayonnement de seconde harmonique émis par le même nanocristal de KTP, pour différentes polarisations linéaires d'excitation. De (a) à (e) : images expérimentales correspondant aux polarisations d'excitation faisant un angle de (a) 0° , (b) 60° , (c) 90° , (d) 120° , (e) 150° par rapport au repère Ox (cf. figure II.1) du laboratoire. De (f) à (j) : images de modélisations correspondantes, associées à une orientation du nanocristal selon les angles d'Euler ($\theta = 30^\circ$, $\phi = 115^\circ$, $\psi = 90^\circ$).

Nous observons sur chaque image des cercles concentriques dont l'intensité est modulée selon la coordonnée polaire. Ces cercles concentriques résultent de la diffraction du diagramme de rayonnement du nanocristal sur le diaphragme constitué par l'ouverture optique de l'objectif de microscope. Le cercle de diamètre le plus grand représente aussi une intensité plus forte; cela est dû à la distribution angulaire du champ de la forme $1/\cos^2(\gamma)$, qui sera la plus forte à plus grand angle γ (figure II.11). Il apparaît que chaque image présente un axe de symétrie dans son plan. Cet axe correspond à la projection du dipôle non-linéaire induit sur le plan de l'échantillon, tandis que la dissymétrie de l'image dans une direction perpendiculaire à cet axe de symétrie est dû à l'inclinaison du dipôle par rapport à l'axe optique (Oz) du microscope. Il apparaît clairement une rotation de cet axe de symétrie, au fur et à mesure que la polarisation d'excitation tourne. Ce comportement est caractéristique d'un dipôle non-linéaire induit *cohérent*, et est dû au couplage de la réponse non-linéaire du KTP à différentes composantes du champ exciteur.

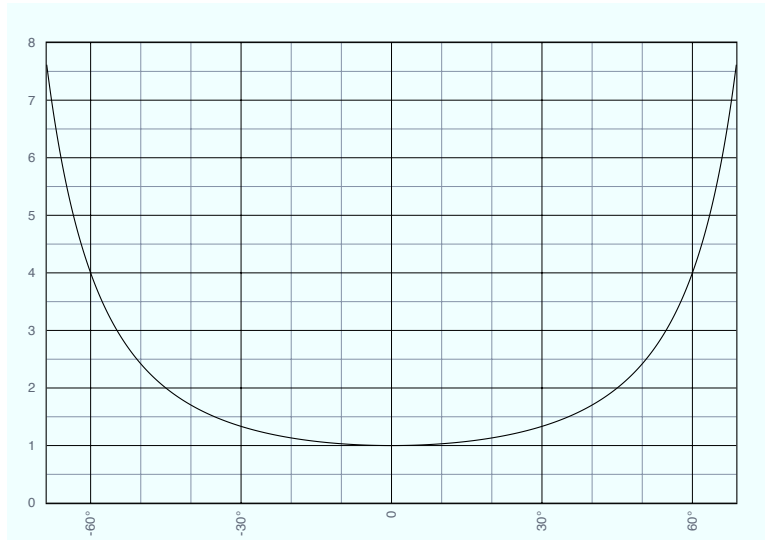


FIGURE II.11 – Variation de la densité de rayonnement dépendant de l'angle de collection γ du rayonnement par l'objective de microscope. Pour une onde sphérique, cette densité varie comme la fonction $1/\cos^2(\gamma)$ de l'angle de collection. L'ordonnée est en unité arbitraire. Ce figure montre une forte concentration de l'énergie de rayonnement aux plus grands angles.

Une estimation initiale de l'orientation des axes cristallins du nanocristal peut être obtenue à partir des structures des cercles concentriques et du degré de dissymétrie de l'image. Ensuite, un ajustement manuel est effectué, avec typiquement, une variation systématique degré par degré autour des valeurs initiales, pour trouver l'ensemble d'angles d'Euler qui font correspondre au mieux les images calculées par la modélisation et les images enregistrées expérimentalement. Ce calcul pas à pas peut paraître laborieux, mais il permet d'estimer les erreurs en angle que nous pouvons commettre lors de cet ajustement. Ces erreurs sont au maximum de 5° pour les

angles θ et ϕ , et entre 10° et 50° degrés d'erreur pour l'angle ψ . Cette grande barre d'erreur pour l'angle ψ s'explique par la faible différence entre les deux coefficients non-linéaires $\chi_{zxx}^{(2)} = 5$ pV/m et $\chi_{zyy}^{(2)} = 8.8$ pV/m, par rapport au coefficient le plus grand $\chi_{zzz}^{(2)} = 33.8$ pV/m du KTP.

Une telle procédure nous permet d'obtenir des images résultats de modélisation, à la fois par le programme MATLAB et FORTRAN. Ces deux modélisations donnent des résultats identiques pour les angles (θ, ϕ, ψ) d'orientation du nanocristal, qui correspondent bien aux images obtenues expérimentalement.

Nous avons également effectué une analyse en polarisation des signaux de GSH obtenus pour même nanocristal. Le résultat est représenté sur la figure II.12. La modélisation avec les valeurs $(\theta = 30^\circ, \phi = 115^\circ, \psi = 90^\circ)$ des angles d'Euler du nanocristal obtenues par l'ajustement des images défocalisées permet de retrouver les courbes expérimentales. Cette coïncidence de résultats entre l'imagerie défocalisée et l'analyse en polarisation montre la complémentarité de ces deux diagnostics.

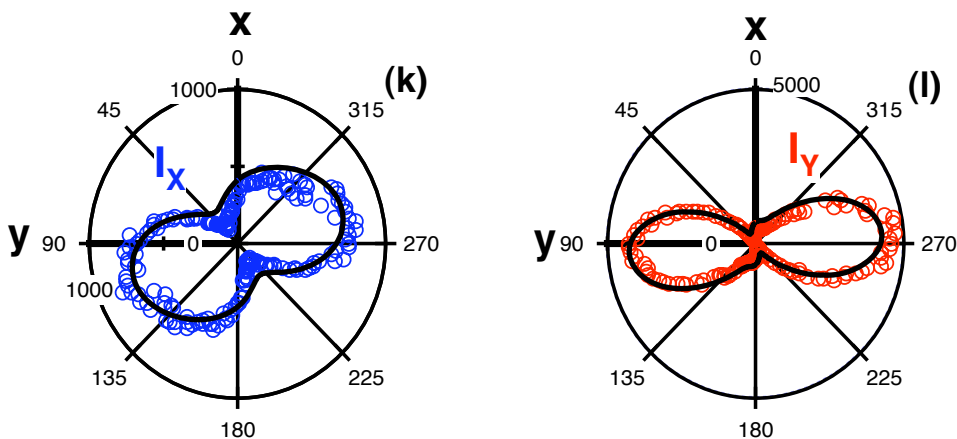


FIGURE II.12 – Analyse polarimétrique de la nanoparticule de KTP. Les points expérimentaux sont présentés par les marqueurs en cercle, les traits continus correspondant à la modélisation pour les angles d'Euler $(\theta = 30^\circ, \phi = 115^\circ, \psi = 90^\circ)$ déterminés par l'analyse des images défocalisées.

Ces analyses ont été effectuées sur un très grand nombre de nanoparticules de KTP. L'ensemble des résultats montre que dans les cas favorables où les images obtenues ont un grand rapport signal à bruit, seules les images défocalisées effectuées pour des polarisations d'excitations différentes permettent de déterminer sans ambiguïté l'orientation du nanocristal. Néanmoins, dans le cas où le nanocristal est orienté de telle façon que l'on ne peut pas obtenir une ou deux images ayant un bon rapport signal à bruit pour des polarisations d'excitation qui favorisent la collection du signal, l'analyse en polarisation s'avère être nécessaire, soit pour une confirmation, soit comme un guide pour déterminer de façon grossière l'orientation du cristal.

Dans la suite des expériences, nous effectuons systématiquement une analyse en polarisation, en complément à l'acquisition des images défocalisées.

Nanocristal de KTP placé sur une interface

La méthode précédente peut aussi être appliquée dans les cas où le nanocristal de KTP n'est pas dans un milieu homogène. C'est l'exemple le cas de l'échantillon présenté dans le Chapitre I, où la couche de polymère au dessus des nanocristaux a été éliminée. Dans ce cas, l'interface de verre présente au voisinage du nanocristal de KTP doit être prise en compte dans la modélisation. Néanmoins, une comparaison des images obtenues pour les deux cas montre que cette prise en compte ne change pas fondamentalement le résultat.

Nous allons donc estimer l'orientation d'un nanocristal de KTP sur une surface de la même façon que lorsqu'elle est à l'intérieur d'un milieu homogène. Dans le cas de la particule 1 présentée et discutée au Chapitre I, nous obtenons les angles d'Euler ($\theta = 15^\circ$, $\phi = 70^\circ$, $\psi = 60^\circ$) pour l'orientation de la particule (figure II.13).

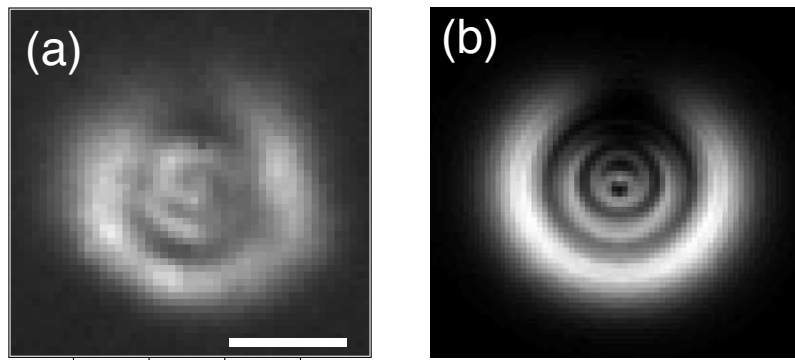


FIGURE II.13 – L'image défocalisée de la particule #1 du Chapitre I. (a) Image obtenue expérimentalement et (b) image calculée avec l'ensemble des angles d'Euler ($\theta = 15^\circ$, $\phi = 70^\circ$, $\psi = 60^\circ$).

Les résultats précédents dans les Chapitres I et II montrent que nous pouvons, pour chaque nanoparticule, obtenir à la fois son profil topographique, le signal de génération de seconde harmonique qu'elle émet, et l'orientation 3D de ses axes cristallins. L'ensemble de ces paramètres constitue une caractérisation complète d'un nanocristal donné.

II.3.4 Effet de la taille de la nanoparticule

Nous souhaitons déterminer jusqu'à quelle taille le modèle dipolaire d'émission d'un nanocristal de KTP reste valable. En effet, lorsque la taille du nanocristal devient

non négligeable devant la longueur d'onde, l'addition cohérente des champs de seconde harmonique émis par différentes parties du cristal peut présenter des interférences qui modifient le diagramme de rayonnement du cristal. Dans le cas limite d'un cristal massif, il s'agit alors de la "diffusion" vers l'avant. Cette modification est caractérisée par une fonction angulaire appelée "facteur de forme" (12). Pour estimer l'effet de la taille sur le rayonnement de seconde harmonique d'un nanocristal, nous effectuons tout d'abord deux calculs de diffusion non-linéaire.

Le premier calcul est analytique, effectué dans l'approximation de Rayleigh-Gans, en étendant le cas linéaire (12) au cas non-linéaire. Il s'appuie sur l'hypothèse d'une nanoparticule sphérique. Ce calcul est détaillé dans l'Annexe B et permet de tracer le facteur de forme de la diffusion non-linéaire d'une nanoparticule de KTP en fonction de son rayon. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure II.14. Il montre que la proportion de signal diffusé dans la direction réfléchie, et qui sera donc collecté par l'objectif de microscope, diminue assez rapidement quand le rayon de la nanoparticule augmente. Une distribution assez uniforme de la diffusion est cependant obtenue pour des nanoparticules ayant une taille plus petite que 100 nm, c'est-à-dire $\lambda_{ext}/10$. Ce calcul est approché, car il contient un certain nombre d'hypothèses sur la forme de la particule ainsi que sur les indices de réfraction du KTP, ici considéré isotrope et caractérisé par un seul indice de réfraction. Il nous permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur de la taille limite pour laquelle le modèle précédent est applicable.

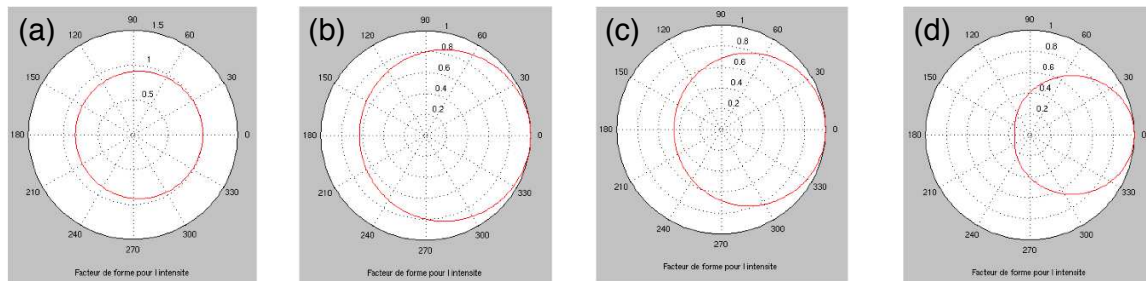


FIGURE II.14 – *Facteur de forme de l'intensité la diffusion non-linéaire, calculé dans l'approximation de Rayleigh-Gans pour une nanoparticule de diamètre égal à (a) 50 nm, (b) 77 nm, (c) 100 nm, (d) 150 nm. Une déformation de la diffusion vers arrière apparaît à partir de (c).*

Le second calcul est numérique et s'appuie sur la discrétisation d'une nanoparticule de KTP de forme cubique en un nombre fini de dipôles non-linéaires émetteurs de la GSH, distribués spatialement à l'intérieur de ce cube (62). L'addition cohérente de champs de seconde harmonique générés par ces dipôles est calculée numériquement pour chaque direction de diffusion. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure II.15, montrant que la diffusion est tout à fait symétrique dans le cas d'un nanocristal de 10 nm, relativement symétrique pour un nanocristal de 80 nm, mais devient très dissymétrique pour un nanocristal de 150 nm. L'image défocalisée correspondant à

chaque nanoparticule est aussi calculée, montrant une modification considérable de la structure des cercles dès lors que les nanoparticules ont une taille comparable à 150 nm.

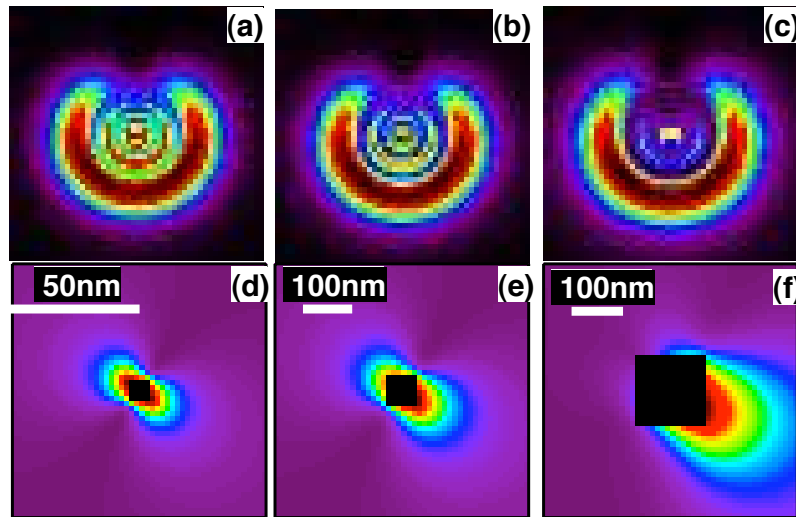


FIGURE II.15 – Influence de la taille d'une nanoparticule de KTP sur son diagramme de rayonnement et l'image obtenue par observation microscopique défocalisée. Les images défocalisées sont calculées pour des particules cubiques ayant une taille de (a) 10 nm, (b) 80 nm et (c) 150 nm. Les figures (d), (e) et (f) correspondent au diagramme de rayonnement de ces particules. L'excitation se propage de la gauche vers la droite, avec une polarisation linéaire verticale.

Les deux calculs, bien que très différentes, donnent des résultats compatibles. Ce qui nous permet dans leur principe d'utiliser le modèle dipolaire, plus simple et plus facile à mettre en oeuvre, pour des cristaux de KTP ayant une taille inférieure à 100 nm.

II.4 Bilan du chapitre

Dans ce Chapitre II, nous avons détaillé la méthode de mesure d'orientation tridimensionnelle d'une nanoparticule en microscopie non-linéaire en utilisant une combinaison de techniques d'analyse polarimétrique et d'imagerie défocalisée. Cette méthode, utilisant uniquement le signal de génération de seconde harmonique, permet de déterminer avec précision les angles d'Euler d'orientation du nanocristal.

Le domaine de validité des modélisations effectuées a aussi été exploré. Il montre que le modèle dipolaire est utilisable pour des nanoparticules de taille plus petite

que 100 nm. Cette détermination de l'orientation d'une nanoparticule donnée permet d'envisager de nombreuses applications. Ces applications sont similaires à celles permises par l'imagerie défocalisée d'une nanoparticule fluorescente (70; 56; 19; 55). Elles correspondent cependant à des modes très différents : excitation non résonante, donc sans absorption, et émission cohérente, le tout offrant la possibilité d'observation avec un très grand rapport signal à fond. Parmi ces applications, nous pouvons citer :

- La mesure des axes de toute structure nanométrique non centrosymétrique, en excitation hors résonance ;
- La mesure de l'orientation vectorielle d'un champ exciteur à l'aide d'un nanocristal de référence, ayant une orientation connue.
- Le suivi orientationnel de l'orientation d'une nanoparticule non-linéaire.

Chapitre III

Détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH d'une nanoparticule

Table des matières

III.1 Principe de la détection cohérente homodyne équilibrée	54
III.2 Réalisation expérimentale	56
III.2.1 GSH pour l'oscillateur local et correction du front d'onde	56
III.2.2 Egalisation des chemins optiques et compensation des effets parasites de dispersion	58
III.2.3 Modulation de la phase par une cale piézo-électrique et correction de la non-linéarité de son déplacement	60
III.2.4 Cube de recombinaison et miroirs dichroïques	60
III.2.5 Détection par des photodiodes équilibrées et filtrage électronique	62
III.3 Application à la GSH d'un cristal massif de KTP	62
III.3.1 Obtention des franges d'interférence	62
III.3.2 Résultats	64
III.4 Application à un nanocristal de KTP	65
III.5 Bilan du chapitre	68

Dans ce troisième chapitre, nous discutons la réalisation d'une détection cohérente homodyne équilibrée en microscopie non-linéaire de seconde harmonique. Nous montrons que cette détection interférométrique peut avoir une sensibilité de détection supérieure à une détection directe par photodiode à avalanche fonctionnant en régime de comptage de photons. Cette sensibilité au nombre de photons permettrait de détecter de très petites particules dans le bruit des photodiodes à avalanche. Nous montrons également que cette détection est sensible à la phase du rayonnement de seconde harmonique émis par une nanoparticule, ce qui permet un diagnostic de son orientation absolue.

III.1 Principe de la détection cohérente homodyne équilibrée

La détection cohérente homodyne équilibrée consiste à mélanger le faisceau "signal" à mesurer avec un faisceau cohérent connu, à la même fréquence optique appelé "oscillateur local". Ce mélange est effectué au moyen d'une lame séparatrice, donnant deux voies de sortie sur lesquelles les interférences entre les deux faisceaux obtenus en modulant leur phase relative sont enregistrées. Le terme d'interférence extrait de ces mesures étant proportionnel au produit des deux champs qui interfèrent, un faible signal peut être détecté à l'aide d'un oscillateur local très intense (61). Le schéma de principe de cette détection cohérente est présenté sur la figure III.1.

Dans notre cas, le signal à mesurer est la génération de seconde harmonique, qui est associée à un champ électrique $\mathbf{E}_s = |\mathbf{E}_s| \exp(i\phi)$ émis par l'échantillon soumis à l'excitation pompe infrarouge. Le faisceau à la fréquence de seconde harmonique qui sert d'oscillateur local est produit par un cristal non-linéaire de BBO de référence, éclairé avec le même laser : ce faisceau est associé à un champ électrique \mathbf{E}_{ol} . La modulation de la phase ϕ est réalisée en faisant varier la différence entre les chemins optiques parcourus par les deux faisceaux, signal et oscillateur local.

Les intensités I_{\pm} des deux faisceaux en sortie de la lame séparatrice s'écrivent, à un facteur de normalisation près :

$$I_{\pm} = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_s \pm \mathbf{E}_{ol}|^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_s|^2 + \frac{1}{2} |\mathbf{E}_{ol}|^2 \pm \mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}_{ol} \cos(\phi). \quad (\text{III.1})$$

En effectuant la différence des signaux des deux photodiodes de détection, le terme

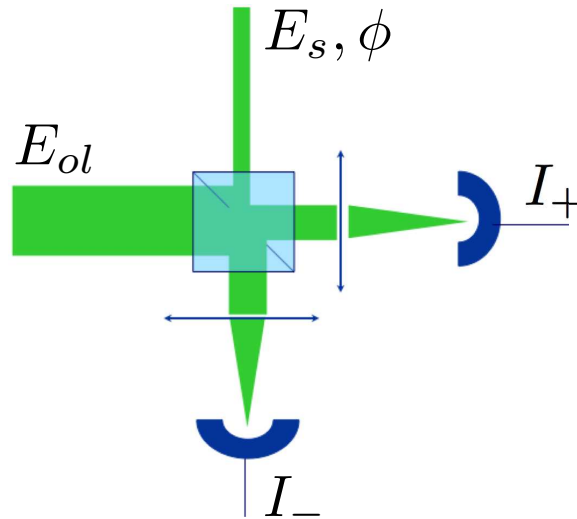


FIGURE III.1 – Principe d’une détection homodyne équilibrée, obtenue en mélangeant le signal avec un oscillateur local donnant la référence de phase.

d’interférence δI donné par :

$$\delta I = 2\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{E}_{ol} \cos(\phi) \quad (\text{III.2})$$

peut être extrait, et la variation de δI est proportionnelle à celle de $\cos(\phi)$. Dans le dispositif expérimental, nous allons faire varier ϕ de façon linéaire au cours du temps, de telle sorte que le terme d’interférence varie sinusoidalement. A partir de l’enregistrement de δI en fonction du temps, et connaissant $I_{ol} = |\mathbf{E}_{ol}|^2$ de l’oscillateur local, ainsi que la polarisation des champs interférés, nous pouvons déduire \mathbf{E}_s de l’équation (III.2).

Il est important de remarquer que la différence de phase ϕ est en fait composée de deux termes

$$\phi = \phi_{ob} + \phi_{pg} \quad (\text{III.3})$$

- Le premier terme ϕ_{ob} est lié au déphasage entre le champ électrique \mathbf{E}_s associé à la génération de seconde harmonique et le champ électrique \mathbf{E}'_{in} associé au faisceau fondamental incident sur l’objet ;
- Le deuxième ϕ_{pg} est lié à la propagation des faisceaux dans l’interféromètre. C’est ce terme de phase que nous pouvons facilement faire varier en modulant le chemin optique.

Pour un objet non-linéaire caractérisé par un tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$, le champ signal \mathbf{E}_s est proportionnel à $\chi^{(2)}\mathbf{E}'_{in}{}^2$: $\mathbf{E}_s \propto \chi^{(2)}\mathbf{E}'_{in}{}^2$ de sorte que le déphasage ϕ_{ob} reflète la phase de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$. Pour un matériau complètement transparent¹, les composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ sont réelles, soit positives soit

1. le KTP l’est à la fois pour la fréquence fondamentale et la fréquence de seconde harmonique associée

négatives en fonction de l'orientation absolue de la réponse non-linéaire par rapport à une référence. Il est donc possible de mesurer l'orientation **absolue** du cristal non-linéaire, s'il est possible de mesurer le déphasage ϕ_{ob} .

Pour mesurer ϕ_{ob} , il faut pour cela connaître la partie de déphasage ϕ_{pg} liée à la propagation des faisceaux dans l'interféromètre. Heureusement, il subsiste dans les deux bras de l'interféromètre les faisceaux fondamentaux résidus de la GSH qui suivent exactement les mêmes chemins optiques que les faisceaux GSH. Ces faisceaux ne subissent pas de déphasage dû à la réponse non-linéaire de l'objet, de sorte que leur différence de phase ne comporte que le terme ϕ_{pg} , modulant une phase statique. Une deuxième détection homodyne équilibrée pour ces deux faisceaux fondamentaux permet donc d'obtenir le terme ϕ_{pg} . La différence entre la phase ϕ obtenue par la première détection interférométrique à la longueur d'onde harmonique, et la phase ϕ_{pg} obtenue par la deuxième détection interférométrique à la longueur d'onde fondamentale nous donne la valeur de la phase ϕ_{ob} . Ce terme est directement lié à l'orientation absolue du cristal non-linéaire.

III.2 Réalisation expérimentale

Le dispositif expérimental est décrit schématiquement sur la figure III.2. Il consiste à bâtir autour du dispositif décrit dans le Chapitre I un interféromètre dont un bras sera le microscope et l'autre l'oscillateur local, et à réaliser en recombinaison les deux une détection cohérente homodyne équilibrée. Les principales parties de ce montage sont décrites dans les sections suivantes.

III.2.1 GSH pour l'oscillateur local et correction du front d'onde

Le faisceau laser est divisé en deux parties distinctes. Une partie est dirigée vers le microscope pour éclairer l'échantillon et produire le signal de GSH. L'autre partie du faisceau, beaucoup plus intense, est dirigée vers le bras "oscillateur local" de l'interféromètre. Ce faisceau traverse une lame demi-onde à la longueur d'onde du laser, puis est focalisé par une lentille de 60 mm sur un cristal non-linéaire de BBO, de faible épaisseur (2 mm) et monté sur un support angulaire réglable. Un réglage correct de ces composants permet de réaliser l'accord de phase dans le cristal de BBO et obtenir ainsi une génération de seconde harmonique optimale à travers le cristal de BBO. En pratique, avec une puissance incidente moyenne de 300 mW à la longueur d'onde de 986 nm, nous obtenons 2.3 mW à la longueur d'onde de 493 nm.

Le faisceau de seconde harmonique émis par le BBO, ainsi que le faisceau fondamental résiduel, sont collimatés par un doublet de distance focale 200 mm. Cette lentille peut être translatée finement le long de l'axe optique. Ce qui permet de régler la courbure du front d'onde à la sortie de ce doublet, et ainsi adapter au mieux ce

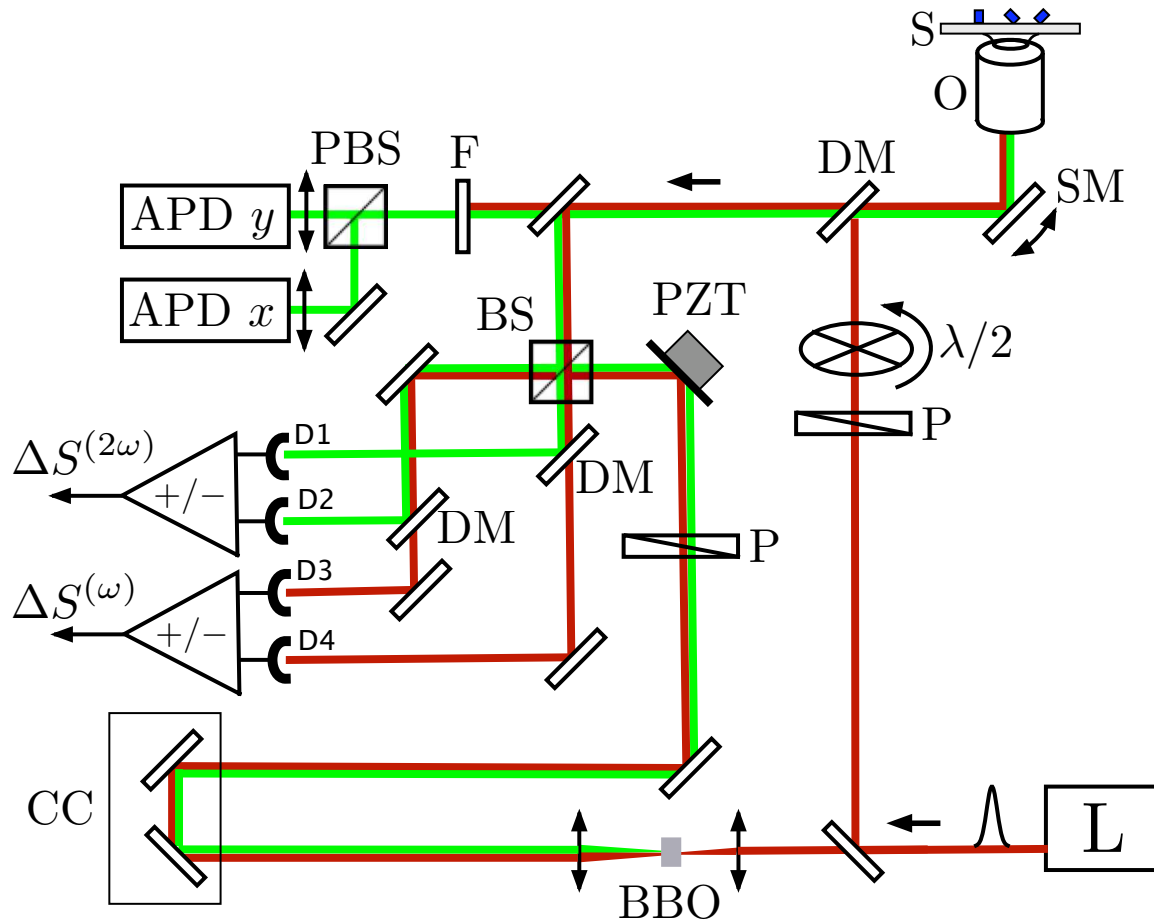


FIGURE III.2 – Montage expérimental pour la réalisation de la détection cohérente homodyne équilibrée. Il s'agit d'ajouter au montage de détection du Chapitre I un bras d'interféromètre. BBO : cristal non-linéaire de BBO produisant l'oscillateur local à 2ω ; CC : coin de cube placé sur une platine de translation ; PZT : transducteur piézo-électrique permettant de faire varier finement le chemin optique ; DM : miroir dichroïque ; BS : cube de recombinaison pour les détections interférométriques à ω et à 2ω ; D1, D2, D3, D4 : photodiodes des deux détecteurs auto-équilibrés Nirvana

front d'onde avec le front d'onde du faisceau signal pour les faire interférer le plus efficacement possible, de façon à obtenir des interférences avec un contraste élevé.

III.2.2 Egalisation des chemins optiques et compensation des effets parasites de dispersion

L'utilisation d'un laser femtoseconde impulsif dans l'expérience impose une égalisation précise des chemins optiques liés aux deux bras de l'interféromètre. En effet, pour réaliser une interférence entre les deux bras de l'interféromètre, les impulsions "signal" et "oscillateur local" doivent être superposées temporellement. La durée d'une impulsion laser est d'environ 150 fs, ce qui correspond à un étalement sur environ $45 \mu\text{m}$ dans l'air. Il nous faut donc égaliser les deux chemins avec une précision bien meilleure que cette distance, ce qui est réalisé avec une platine de translation (PI, modèle M-525), contrôlée par ordinateur et permettant de déplacer par pas de 30 nm un coin de cube optique.

Un balayage de la platine de translation permet donc de déterminer la longueur du bras de l'oscillateur local qui fait apparaître une interférence entre les deux faisceaux. Un tel balayage représente non pas une mais deux zones d'interférence, correspondant respectivement à l'interférence entre les faisceaux de seconde harmonique et fondamentaux. Ceci est dû à la dispersion chromatique $n_{986\text{nm}} \neq n_{493\text{nm}}$ dans les différents composants optiques placés dans le montage. En effet, bien que les composants optiques utilisés soient principalement constitués de verre standard en BK7, (sauf probablement l'objectif de microscope), les épaisseurs que traversent les faisceaux ne sont pas les mêmes sur le bras "signal" et le bras "l'oscillateur local". Pour compenser cette différence d'épaisseur, nous introduisons dans le bras où il y a le moins de verre une lame "compensatrice" en verre BK7, ayant une épaisseur permettant de supprimer ce décalage (figure III.3). Grâce à cette lame, nous retrouvons effectivement une superposition des deux zones d'interférence, ce qui nous permet de réaliser simultanément deux détections cohérentes homodynes équilibrées, à la fréquence fondamentale et à la fréquence de seconde harmonique.

Notons que la durée des impulsions du laser étant de l'ordre de 150 fs, la largeur spectrale de ces impulsions est de l'ordre de 10 nm. Il peut donc y avoir une dispersion chromatique à l'intérieur d'une impulsion laser : les longueurs d'onde les plus grandes vont traverser les différents composants optiques plus rapidement que les longueurs d'onde les plus courtes. Un étirement des impulsions est alors produit, avec une variation de la fréquence optique le long du profil temporel de chaque impulsion. Ce phénomène de glissement de fréquence, appelé "chirp" en anglais, peut réduire l'efficacité de superposition temporelle des impulsions issues des deux bras de l'interféromètre. En égalisant les épaisseurs de verre parcourues sur les deux bras, nous rendons aussi les étirements d'impulsions sur les deux bras comparables. Ce qui permet de compenser, tout au moins partiellement, l'effet de ce phénomène.

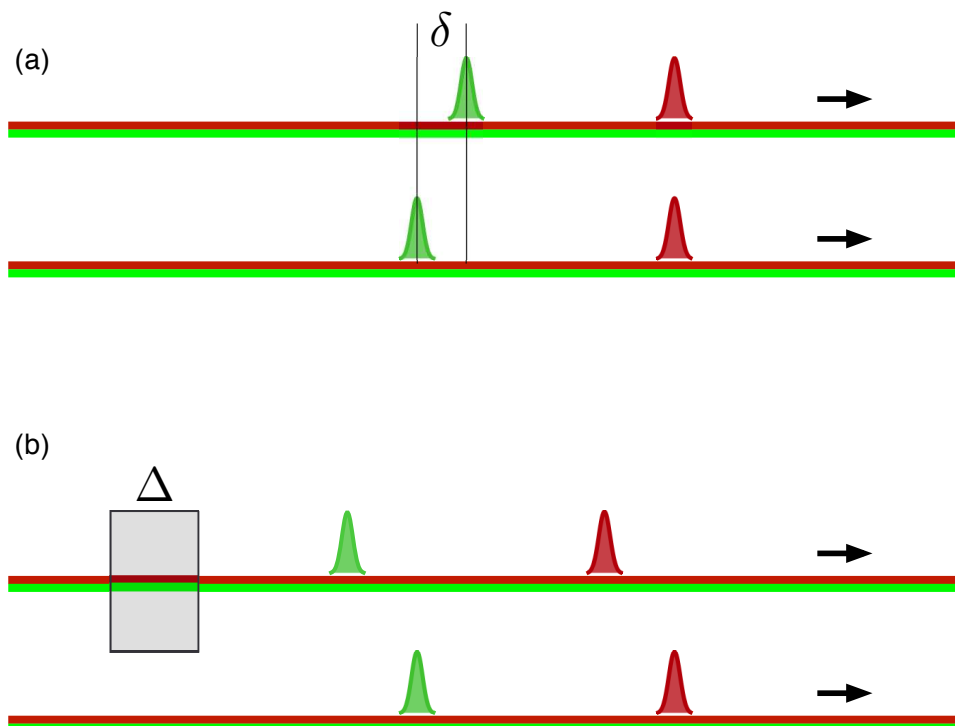


FIGURE III.3 – Compensation de la différence de dispersion sur les deux voies de l'interféromètre au moyen d'une lame de verre BK7. (a) Les distances entre deux impulsions infrarouge et verte ne sont pas égales sur les deux voies, et les interférences n'apparaissent pas en même temps. (b) En introduisant une lame de verre BK7 d'épaisseur $\Delta = \delta/(n - 1)$, les distances entre les deux impulsions sont égalisées.

III.2.3 Modulation de la phase par une cale piézo-électrique et correction de la non-linéarité de son déplacement

Pour pouvoir moduler temporellement la phase ϕ dans le terme d'interférence donné par l'équation (III.2) et obtenir ainsi une variation temporelle de ce terme, un miroir monté sur un transducteur piézo-électrique est placé sur le chemin optique de l'oscillateur local. Ensuite, une rampe de tension triangulaire est appliquée sur ce transducteur de façon à obtenir un déplacement linéaire du miroir sur un aller ou un retour. En enregistrant le signal d'interférence δI pendant ces déplacements, nous devons obtenir une variation sinusoïdale des interférences pour chaque montée, puis pour chaque descente, de la rampe de tension. L'obtention d'une variation sinusoïdale des interférences sur une montée ou une descente est critique en vue d'une détermination précise du terme de phase à l'origine des interférences.

L'enregistrement des signaux d'interférence pendant un tel déplacement avec une rampe de tension triangulaire révèle une irrégularité autour du changement de signe de la rampe. Cela est dû à l'hystérésis de la réponse de la cale piézo-électrique, qui transforme la tension de commande linéaire en un déplacement déformé, surtout vers les extrémités de la rampe de tension. Le déplacement du miroir, mesuré en pour une longueur d'onde donnée et en fonction de la tension de commande appliquée sur la cale piézo-électrique, est montré sur la figure III.4a. Nous observons clairement un décalage entre ce déplacement et la courbe linéaire de référence au démarrage de la rampe de tension. Une telle irrégularité du déplacement rend difficile l'interprétation de la phase liée aux interférences enregistrées par les détecteurs.

Une solution à ce problème est d'appliquer une variation non-linéaire de la tension de commande du transducteur, obtenue par une "fonction inverse" de la déformation, de façon à retrouver un déplacement linéaire du miroir. Cette compensation est réalisée en utilisant un générateur de fonction arbitraire (Tektronix, modèle AFG 3021). La figure III.4b montre la différence entre la tension triangulaire et la tension de commande qui est effectivement appliquée sur la cale piézo-électrique pour obtenir un déplacement linéaire du miroir.

III.2.4 Cube de recombinaison et miroirs dichroïques

Les faisceaux après modulation sont ensuite recombinaison au moyen d'un cube non polarisant, qui joue le rôle de la lame séparatrice. Chaque voie de sortie du cube correspond d'une part à un faisceau dont l'intensité contient un terme d'interférence à la fréquence de seconde harmonique, et d'autre part à un faisceau dont l'intensité contient un terme d'interférence à la fréquence fondamentale. Pour séparer ces deux faisceaux, nous plaçons à chaque sortie du cube un miroir dichroïque qui réfléchit efficacement les longueurs d'onde plus petites que 700 nm et laisse passer les longueurs d'onde plus grandes. Pour éliminer encore plus les longueurs d'ondes résiduelles, nous plaçons en plus pour chaque longueur d'onde des filtres passe-bande.

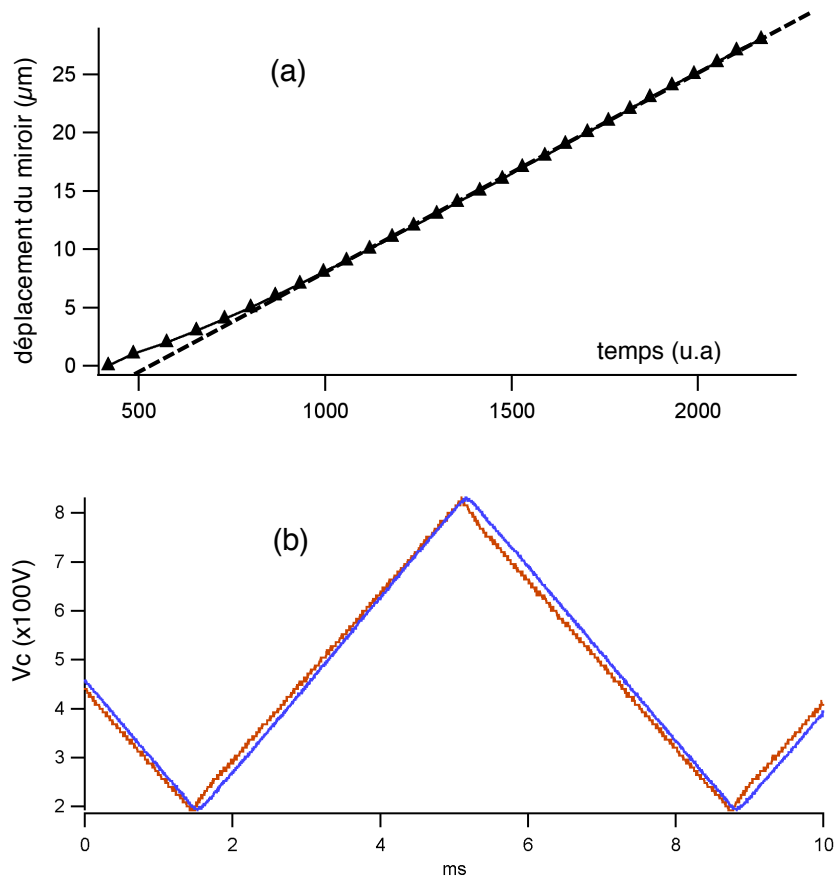


FIGURE III.4 – *Effet de la non-linéarité du déplacement du miroir. (a) Mesure du déplacement du miroir en fonction de la tension de commande linéaire appliquée sur la cale piézo-électrique. (b) Comparaison entre la tension linéaire (en bleu) et la tension de commande devant être appliquée sur la cale piézo-électrique pour obtenir un déplacement linéaire du miroir (en rouge).*

III.2.5 Détection par des photodiodes équilibrées et filtrage électronique

Les faisceaux sur les deux voies de sortie du cube de recombinaison sont ensuite focalisés sur les deux photodiodes d'un détecteur auto-équilibré (New Focus, Nirvana 2007). Nous utilisons un détecteur auto-équilibré pour les faisceaux à la fréquence de seconde harmonique, et un second pour les faisceaux à la longueur d'onde fondamentale. Chacun de ces détecteurs à très faible bruit compare les intensités moyennes détectées par les deux photodiodes, puis amplifie électroniquement un des deux signaux pour avoir des valeurs moyennes parfaitement équilibrées sur les deux voies. Une fois cela réalisé, les signaux amplifiés sont soustraits. Ce qui conduit à un signal électronique différentiel correspondant seulement à la partie modulée, c'est-à-dire au signal correspondant au terme d'interférence δI (cf. équation (III.2)).

Le signal électronique obtenu pour la génération de seconde harmonique est ensuite passé à travers un filtre électronique passe-bande passif, ce qui permet d'éliminer les bruits électroniques présents à d'autres fréquences que la fréquence de modulation des franges. Puis, ce signal filtré est passé par un filtre passe-bande actif pour être à la fois filtré et amplifié. Au total, le signal est amplifié d'un facteur $\times 1000$ par ces deux filtres, tout en gardant sa forme sinusoïdale.

III.3 Application à la GSH d'un cristal massif de KTP

Nous avons voulu tester cette méthode de détection interférométrique avec un cristal massif de KTP de utilisé comme référence, selon une configuration identique à celle décrite au Chapitre II. La génération de seconde harmonique émise par la surface du cristal non-linéaire est collectée par l'objectif de microscope. Elle est ensuite recombinaisonnée avec le faisceau "oscillateur local" généré par le cristal de BBO.

III.3.1 Obtention des franges d'interférence

Le cristal massif de référence est posé sur une lamelle de verre placée au plan focal de l'objectif de microscope. La génération de seconde harmonique en réflexion de ce cristal est collectée par l'objectif. L'orientation du cristal de KTP ainsi que la polarisation du faisceau excitateur sont choisies pour avoir un maximum de signal généré avec une polarisation horizontale selon la direction X . Cette polarisation a été choisie pour limiter l'effet de l'ellipticité induite par le miroir dichroïque et pour coïncider au mieux avec la polarisation de l'oscillateur local. Dans ces conditions, pour le cristal de KTP, la polarisation du faisceau excitateur est également selon la direction X .

Un exemple des interférences obtenues est montré sur la figure III.5. Nous obtenons en même temps des interférences pour les faisceaux signaux de génération de seconde harmonique par le cristal de KTP, et des interférences pour les faisceaux résiduels à la fréquence fondamentale. Les deux systèmes d'interférence sont affichés sur un oscilloscope et sont ensuite transférés vers l'ordinateur, au moyen d'un programme d'interfaçage écrit sous le logiciel IGOR.

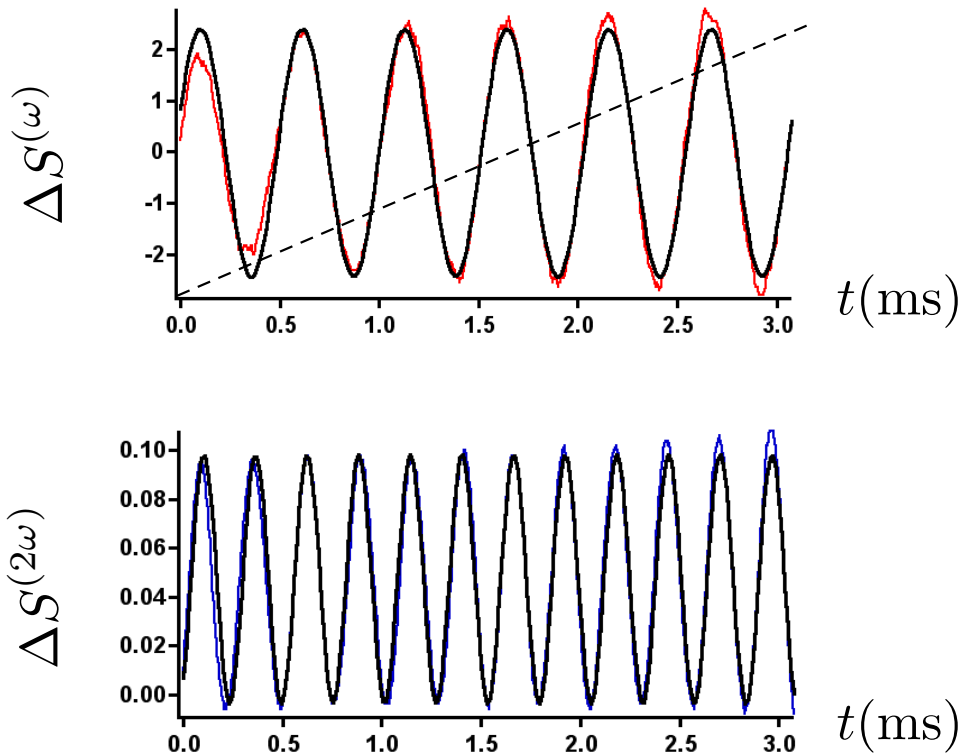


FIGURE III.5 – *Systèmes d'interférences correspondant à la fréquence fondamentale (ω , en rouge), et à la fréquence de seconde harmonique (2ω , en bleu) enregistrés simultanément. L'acquisition est effectuée sur une montée de la rampe de tension appliquée comme commande de la cale piézo-électrique, matérialisée par la ligne en pointillés. Les interférences sont bien ajustées par une variation sinusoïdale.*

Nous observons sur la figure deux systèmes de d'interférences, l'un correspondant à la fréquence fondamentale, et l'autre avec une période temporelle deux fois plus petite correspondant à la fréquence double du signal de seconde harmonique. Notons que, pour notre configuration expérimentale de miroirs et de lentilles, l'optimum de contraste n'est pas obtenu pour les mêmes réglages pour les deux systèmes d'interférence. Le signal de seconde harmonique étant de plus petite intensité, l'interféromètre est réglé pour optimiser le contraste des interférences correspondant.

Nous avons essayé, à partir des signaux électroniques à la sortie des détecteurs auto-équilibrés, de réaliser une détection synchrone qui permettrait d'obtenir la différence

de phase entre les deux systèmes d'interférence. Néanmoins, cette détection n'est pas stable (et donne même une moyenne de $\delta\phi = 0$), d'une part à cause de la symétrie de renversement entre les interférences obtenues sur un aller et sur un retour de la cale piézo-électrique, et d'autre part à cause des dérives temporelles de l'expérience. En effet, chaque bras de l'interféromètre s'étend sur une longueur optique d'environ trois mètres et la moindre perturbation peut créer une dérive des interférences.

Pour déterminer l'amplitude et la phase relative entre les deux systèmes d'interférence, les signaux correspondants sont enregistrés sur un ordinateur puis analysés. Il est possible de cette façon de s'affranchir des dérives temporelles.

III.3.2 Résultats

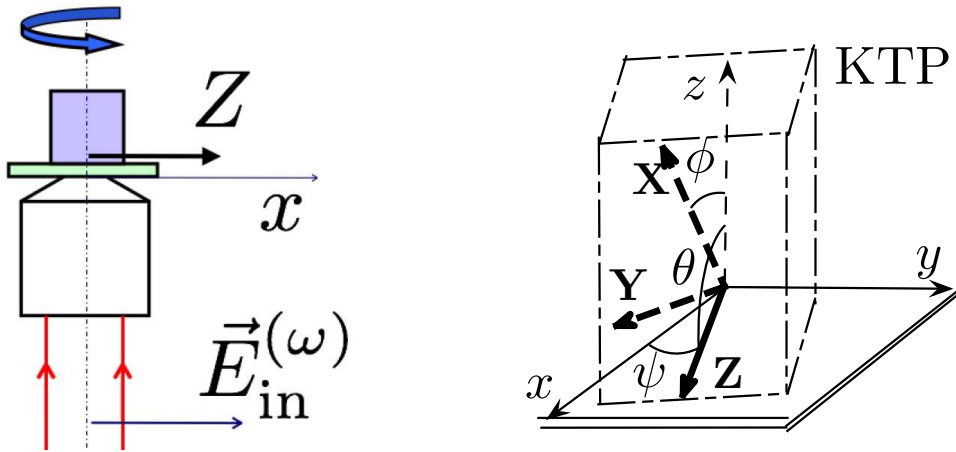


FIGURE III.6 – Rotation du cristal de KTP de référence sur la platine d'observation en microscopie. La polarisation du faisceau d'excitation étant fixée, l'axe Z qui porte le plus grand coefficient du cristal passe d'un côté à l'autre de cette polarisation. Ce basculement induit un changement de la phase du signal de seconde harmonique généré par la surface du cristal de KTP.

Afin d'obtenir une variation de l'intensité et de la phase du signal de seconde harmonique généré par le cristal de KTP de référence, nous tournons le cristal KTP par pas de 10° sur la lamelle de verre, comme montré sur la figure III.6. Nous effectuons ensuite l'acquisition des interférences à ω et à 2ω , pour chaque position angulaire du cristal. Par une analyse de chaque système d'interférence, nous obtenons une valeur de l'amplitude du terme d'interférence et une valeur de la phase relative entre les systèmes d'interférences à ω et à 2ω (cf. figure III.7).

La génération de seconde harmonique correspondant à la position initiale étant optimale, nous observons une diminution du signal de GSH lors de la rotation du cristal. Le minimum de signal est atteint lorsque la polarisation d'excitation s'approche de la direction perpendiculaire à l'axe Z du cristal correspond au coefficient non-linéaire

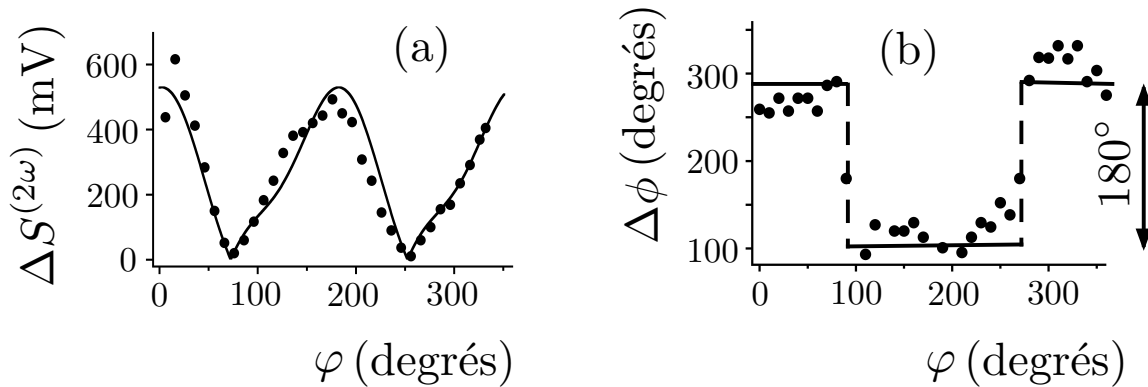


FIGURE III.7 – Résultat de la mesure de l'amplitude (a) et de la phase (b) du champ de seconde harmonique généré par la surface du cristal de KTP de référence, pendant sa rotation. Le trait continu est le résultat de la modélisation, connaissant les coefficients non-linéaires et l'orientation du cristal de KTP

ayant la valeur la plus élevée. Pendant cette première partie de la rotation, la phase relative reste constante. Lorsque l'angle de rotation dépasse cette position, le dipôle non-linéaire change de signe, ce qui se traduit par un déphasage relatif de 180° par rapport à la valeur précédente de la phase. C'est bien ce qui est observé. Le signal remonte ensuite jusqu'à sa valeur initiale lorsque le cristal a été inversé, après avoir été tourné de 180° . La variation du signal en fonction de l'angle de rotation n'est pas sinusoidale, car elle résulte du couplage entre la polarisation d'excitation avec les différents coefficients du tenseur de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ du KTP.

À partir du tenseur de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ et de l'orientation des axes du cristal de KTP, nous avons déterminé la variation de l'amplitude du champ de génération de seconde harmonique pendant la rotation du cristal. Cette courbe correspond bien aux valeurs expérimentales obtenues. Ce qui montre que la détection cohérente homodyne équilibrée que nous avons réalisée permet effectivement de mesurer l'amplitude et la phase du champ de seconde harmonique émis en microscopie non-linéaire.

III.4 Application à un nanocristal de KTP

Cette méthode peut donc être appliquée à la détection d'un nanocristal de KTP. Il suffit pour cela de remplacer le cristal massif de KTP par un échantillon comme celui décrit au Chapitre I. Un balayage de l'échantillon permet de révéler les taches de GSH correspondant aux nanocristaux de KTP. Nous positionnons ensuite le laser d'excitation infrarouge sur le centre d'une tache de GSH et nous commençons l'acquisition des franges.

L'émission d'un nanocristal de KTP étant très faible, le signal électronique corres-

pendant obtenu sur les détecteurs auto-équilibrés est presque au niveau du bruit, ce qui empêche l'observation claire des interférences. Pour réduire ce bruit, nous réalisons un moyennage temporel du signal pendant environ 1 seconde, qui correspond à 128 acquisitions numériques de l'oscilloscope. Les interférences obtenues avec ce moyennage sont présentées sur la figure III.8.

Nous remarquons que l'amplitude des interférences correspondant à la fréquence fondamentale n'est pas négligeable par rapport à celle obtenue dans le cas du cristal massif. L'amplitude des franges de GSH est par contre environ 1000 fois plus petite. On remarque aussi une variation de l'amplitude des interférences de la GSH au cours du temps de balayage, ce que nous attribuons au moyennage temporel des différents systèmes d'interférence qui dérivent en position les uns par rapport aux autres. Cette dérive temporelle due aux perturbations mécaniques du microscope est la principale cause qui limite le temps de moyennage des signaux à une durée de une seconde.

Il est important d'évaluer la sensibilité de cette détection et de la comparer à celle d'une photodiode à avalanche en régime de comptage de photons. Nous mesurons d'abord avec une photodiode calibrée l'intensité du signal de GSH sur le bras signal et sur le bras d'oscillateur local, puis nous le faisons correspondre au signal mesuré sur le détecteur Nirvana. Ensuite nous réduisons l'intensité de la génération de seconde harmonique sur le bras "signal" jusqu'à obtenir un rapport signal à bruit de l'ordre de l'unité. Nous mesurons ensuite l'amplitude des interférences correspondantes sur le détecteur Nirvana. Connaissant le facteur d'atténuation du signal de GSH ci-dessus, nous pouvons alors évaluer la puissance du signal de GSH donnant un rapport signal à bruit environ unité et donc le nombre de photons correspondants détectés. L'estimation complète est décrite dans l'Annexe C, et nous estimons une valeur théorique d'environ 3 photons par seconde pour des interférences parfaites.

La qualité de l'interférence entre le faisceau signal et l'oscillateur local est évaluée avec un contraste C , qui est le rapport entre l'amplitude des interférences obtenue expérimentalement et l'amplitude théorique, calculée à partir de l'intensité des faisceaux et pour un recouvrement parfait des modes spatiaux et temporels du signal et de l'oscillateur local.

Un contraste proche de l'unité est difficile à obtenir en pratique. Nous mesurons dans notre cas une valeur d'environ 21%, qui correspond à une sensibilité de l'ordre de 80 photons de GSH émis pendant une seconde de temps d'intégration par le système d'acquisition. Cette valeur est comparable au nombre de coups d'obscurité typique des photodiodes à avalanche en régime de comptage de photons. Le faible contraste des interférences peut être expliqué d'abord par une superposition imparfaite des modes spatiaux entre le faisceau signal et l'oscillateur local. En effet, le profil spatial du signal GSH d'une nanoparticule collecté au foyer de l'objectif à immersion peut être très différent du profil spatial d'un faisceau de GSH émis par le cristal massif de BBO, qui sert d'oscillateur local. Des imperfections de superposition de la polarisation des deux faisceaux ainsi que des glissements de fréquence différents sur les deux impulsions dans les deux bras de l'interféromètre contribuent également à réduire ce contraste.

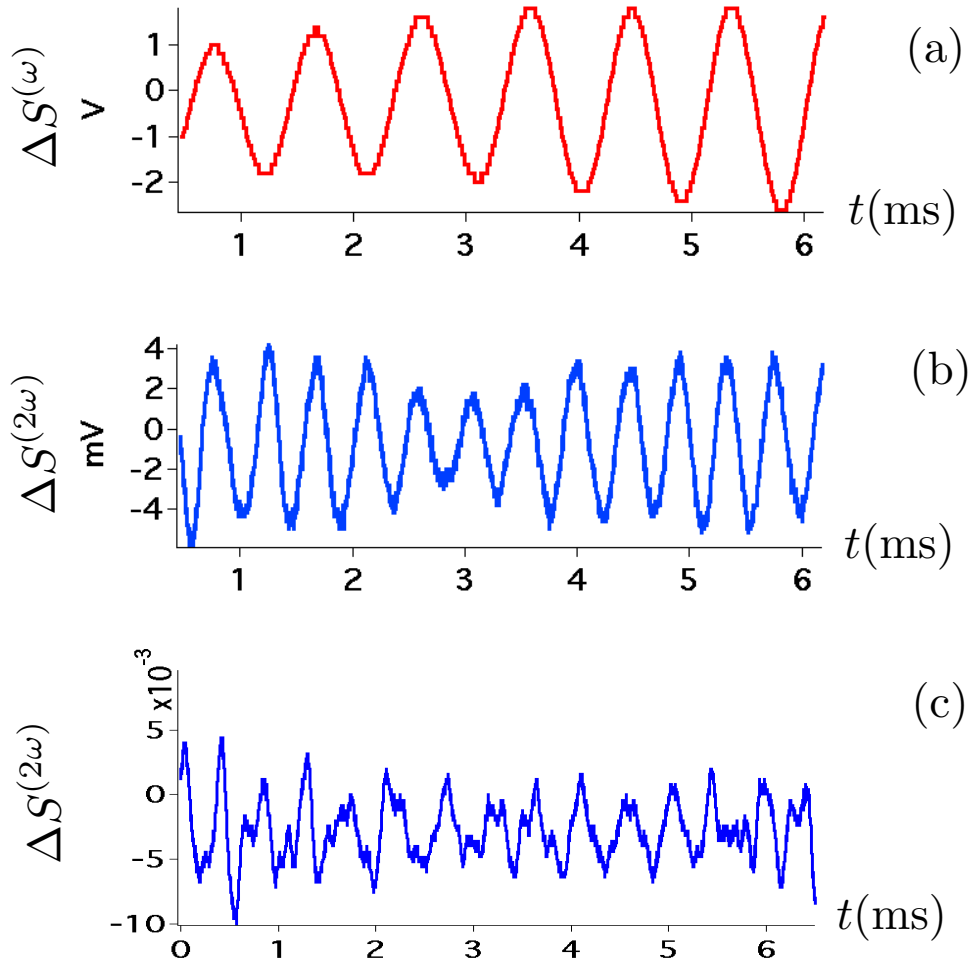


FIGURE III.8 – Exemple d'interférence pour un nanocristal de KTP ayant une taille de l'ordre de 50 nm, excité avec une puissance moyenne de 20 mW du laser pompe. (a) Interférences de référence correspondant à la fréquence fondamentale, (b) Interférences correspondant au signal de seconde harmonique, (c) Interférence du signal de seconde harmonique avec un rapport signal à bruit proche de l'unité. Les signaux correspondant à ces deux systèmes d'interférence ont été moyennés sur 128 acquisitions de l'oscilloscope. La durée de chaque acquisition est de 10 ms.

III.5 Bilan du chapitre

Nous avons réalisé une détection cohérente homodyne équilibrée dans le but de détecter l'amplitude et la phase d'un rayonnement très faible de génération de seconde harmonique, émis par exemple par un nanocristal de KTP.

La sensibilité à la phase de cette méthode est démontrée dans le cas d'un cristal massif de KTP de référence permettant de distinguer les deux orientations opposées de l'axe Z du cristal.

La sensibilité de la détection en amplitude est estimée à quelques photons par seconde d'intégration dans le mode de l'oscillateur local, et à environ 80 photons par seconde d'intégration en tenant compte des imperfections de l'expérience. Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce que permet de détecter une photodiode à avalanche au silicium fonctionnant en régime de comptage de photons. Cette sensibilité nous permet de détecter les interférences associées à l'émission de seconde harmonique des nanocristaux de KTP. Elle est néanmoins limitée par le contraste des interférences et la stabilité mécanique du système. En améliorant ces deux points, nous pouvons alors espérer pouvoir détecter l'amplitude et la phase du rayonnement de seconde harmonique d'une très petite nanoparticule unique de KTP qui serait inobservable en détection directe.

Chapitre IV

GSH assistée par un réseau métallique

Table des matières

IV.1 Modélisation de la génération de seconde harmonique .	71
IV.1.1 Position du problème	71
IV.1.2 Théorème de réciprocité	73
IV.1.3 Calcul de la génération d'un champ de seconde harmonique	74
IV.1.4 Condition d'accord de phase généralisée	75
IV.1.5 Application à une configuration de test	77
IV.2 GSH par un substrat non-linéaire assistée par un réseau métallique	78
IV.2.1 Démarche de l'optimisation de la structure résonante . . .	78
IV.2.2 GSH par un substrat de KTP	80
IV.2.3 GSH par un substrat de GaP	84
IV.3 Bilan du chapitre	88

La plupart des métaux ont des structures cristallines centrosymétriques, la génération de seconde harmonique ne peut donc pas être créée dans le volume de ces matériaux par une interaction dipolaire. Néanmoins, des études théoriques et expérimentales récentes démontrent la génération de seconde harmonique sur des structures métalliques comme des réseaux (23; 51), des nanostructures (14; 7) ou encore sur une surface rugueuse aléatoire (52). Dans ces études, la brisure de symétrie d'inversion, à l'origine de la génération de seconde harmonique, se trouve à la surface des métaux. Ces études mettent aussi en évidence le rôle important de la résonance de plasmon de surface dans l'exaltation du processus non-linéaire. Par ailleurs, les structures à plasmons de surface ont également été utilisées avec succès pour amplifier l'émission des molécules fluorescentes (43; 4; 3), ou augmenter la capacité d'absorption d'un matériau (69; 30). Dans ce chapitre, nous proposons d'utiliser une structure résonante à plasmon, en l'occurrence un réseau métallique, pour exalter l'émission de seconde harmonique en réflexion d'un matériau non linéaire de faible épaisseur.

Étant un processus du second ordre, la génération de seconde harmonique possède une faible efficacité pour un volume donné de matériau non-linéaire. Pour obtenir une bonne efficacité de conversion, il faut en général réaliser l'"accord de phase", c'est à dire obtenir une interférence constructive entre les différents champs élémentaires de seconde harmonique provenant de toutes les positions dans le matériau. Pour obtenir une efficacité non négligeable, l'accord de phase par propagation nécessite une distance de propagation relativement importante, de l'ordre d'une centaine de longueurs d'onde, ce qui n'est pas possible avec les systèmes minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques longueurs d'onde. De même, l'accord de phase pour la génération de seconde harmonique d'un matériau non-linéaire en réflexion est difficile à obtenir, car le désaccord de phase γ est a priori maximal, de sorte que le signal GSH en réflexion est équivalent au signal généré par une couche d'épaisseur d'environ $\lambda/4\pi$ (16). Une façon d'augmenter le signal de génération de seconde harmonique est d'exalter localement le champ excitateur et de réaliser l'"accord de phase" non pas par propagation mais au point de vue local. La conséquence de cela est que l'on s'intéresse plus aux coefficients de non-linéarité qu'aux propriétés de biréfringence d'un matériau permettant d'assurer l'accord de phase usuel en propagation. Nous allons considérer un réseau métallique fabriqué directement à la surface d'un matériau de grande non-linéarité.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons modéliser la génération de seconde harmonique en réflexion du système "couche mince non-linéaire + réseau métallique" à l'aide du théorème de réciprocité. La formulation de notre problème à l'aide de ce

théorème ainsi que le code numérique seront validés dans le cas d'un film mince non-linéaire. Cette modélisation permet d'avoir un autre point de vue plus sur l'accord de phase. Dans la deuxième partie, nous allons appliquer cette modélisation pour calculer numériquement l'efficacité optimale de conversion seconde harmonique par un matériau non-linéaire assisté par un réseau métallique fabriqué directement sur sa surface et les comparer avec le cas des substrats sans réseau.

IV.1 Modélisation de la génération de seconde harmonique

IV.1.1 Position du problème

Nous nous intéressons à un système comportant un réseau métallique, qui joue le rôle d'une structure à résonance électromagnétique, fabriqué directement sur un substrat de matériau non-linéaire. Nous allons éclairer le système avec un laser intense. Avec un réseau réalisé dans un métal adéquat et bien dimensionné, nous pouvons espérer observer une exaltation du champ à la fréquence du laser incident au voisinage de la surface du matériau non-linéaire. Ce champ exalté dans le matériau non-linéaire permet une génération de seconde harmonique efficace, qui pourra être couplée par le même réseau métallique vers le champ lointain dans une direction particulière. Nous nous proposons de calculer ce le champ de seconde harmonique en champ lointain et d'optimiser le réseau pour avoir le meilleur champ de seconde harmonique collecté possible pour un matériau non-linéaire donné. La figure IV.1 résume la position du problème.

Avant d'aller plus loin, nous allons regarder quelques dimensions caractéristiques du problème.

- Lorsqu'une onde plane à la fréquence ω d'intensité I pénètre dans un matériau non-linéaire, elle est convertie à la fréquence double 2ω au bout d'une longueur caractéristique L . Cette longueur L dans le régime de déplétion (décrit dans le chapitre 2 de la référence (16)) dépend de l'intensité du champ à ω , et des propriétés non-linéaires du matériau. Pour notre laser femtoseconde de puissance moyenne 10 mW non focalisé, et pour le KTP, la longueur de cohérence L vaut environ 20 cm. Cette longueur est réduite à environ 20 μm lorsque le laser est focalisé sur une surface de diamètre de 300 nm.

- L'exaltation du champ par une structure métallique a lieu au voisinage de ce dernier, dans une zone de champ proche, de taille inférieure à la longueur d'onde. Cette zone a une dimension caractéristique de quelques centaines de nm. La dimension de la zone d'exaltation est très inférieure à la longueur L estimée plus haut. Le coefficient de conversion d'énergie du faisceau fondamental vers le faisceau de seconde harmonique dans cette zone est donc très faible, et vaut dans le meilleur des cas 10^{-4} avec les mêmes paramètres du laser. On peut donc, avec une très bonne ap-

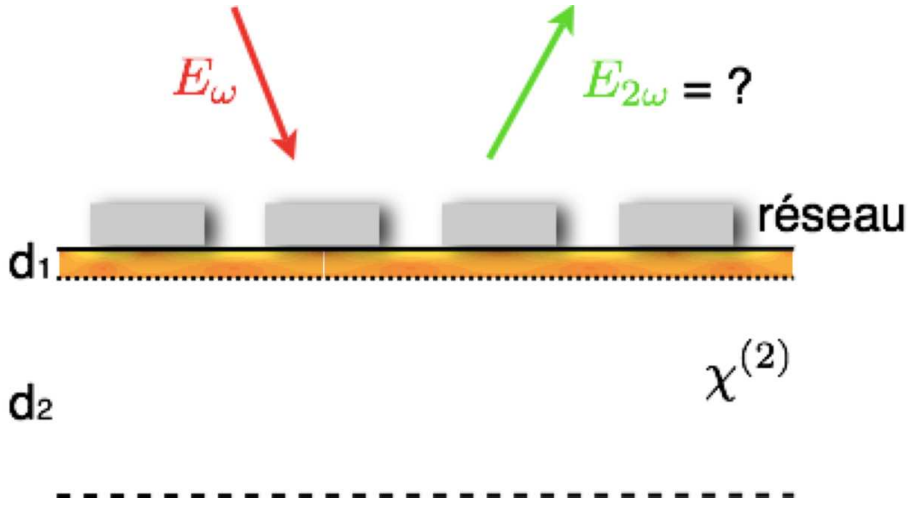


FIGURE IV.1 – Situation de calcul : on éclaire un matériau non-linéaire à travers un réseau métallique et on souhaite obtenir une génération de seconde harmonique efficace en réflexion. d_1 décrit la zone d'exaltation de champ par la structure métallique et d_2 la longueur caractéristique de la conversion $\omega \rightarrow 2\omega$ dans le matériau non-linéaire.

proximation, considérer que l'intensité du champ fondamental ne change pas, ce qui nous permet de séparer le calcul du champ à la fréquence ω et 2ω .

Nous pouvons donc calculer le signal GSH en champ lointain en suivant les étapes suivantes :

- Etape 1 : Calcul du champ incident à la fréquence ω au voisinage et dans la structure métallique.
- Etape 2 : Calcul de la source non-linéaire à la fréquence 2ω dans le matériau, en connaissant les propriétés non-linéaires du matériau, c'est à dire son tenseur $\chi^{(2)}$.
- Etape 3 : Calcul de rayonnement de cette source à 2ω en champ lointain.

La première étape est réalisée par un programme de calcul numérique de type RCWA. La méthode RCWA (Rigorous Coupled Waves Analysis) est une méthode numérique précise pour calculer les champs électromagnétiques dans une structure périodique. Cette méthode a été proposée par exemple dans (21; 33) et a été développée au laboratoire EM2C pour les réseaux métalliques et diélectrique à une et deux dimensions. Ce programme permet d'obtenir la distribution du champ électromagnétique à la fréquence ω au voisinage et dans la structure étant donné un champ incident. Une fois cette distribution de champ obtenue, l'étape 2 se fait assez directement, car l'orientation cristalline et les coefficients non-linéaires du matériau non-linéaire sont parfaitement connus.

La distribution de source non-linéaire obtenue à la fin de l'étape 2 est évidemment périodique, de même périodicité que le réseau; mais la distribution de sources à l'intérieur de chaque période peut être assez complexe. Cela pose un problème tech-

nique pour l'étape 3, qui consiste à calculer le rayonnement de cette distribution de source complexe en champ lointain. Nous allons résoudre ce problème à l'aide du théorème de réciprocité, qui ramène cette situation de calcul du rayonnement d'une distribution de source dans un matériau à une situation déjà résolue qui est de calculer une distribution de champ dans un matériau créée par une onde incidente similaire à l'étape 1, mais cette fois l'onde incidente est à la fréquence 2ω et appelée "onde auxiliaire".

IV.1.2 Théorème de réciprocité

La réciprocité est une propriété bien connue de la propagation d'une onde électromagnétique et de la diffusion. Elle traduit le caractère spatialement symétrique de la réponse diélectrique et magnétique du milieu concerné. Cette propriété, exprimée sous forme d'un théorème, est un outil fondamental et très pratique pour les applications de calcul de la diffusion en champ proche (34). Son principe dans un cas simple est schématisé sur la figure IV.2.

Sur cette figure on considère une source ponctuelle, un milieu diffusant et un détecteur ponctuel dans deux situations : la situation directe IV.2(a), et sa situation réciproque IV.2(b) dans laquelle nous avons permuté la position de la source et du détecteur. Le théorème de réciprocité consiste simplement à dire que si une source \mathbf{j} à la position \mathbf{r}_1 crée un champ \mathbf{E} à la position \mathbf{r}_2 dans la situation directe, alors dans la situation réciproque, une source \mathbf{j} à la position \mathbf{r}_2 doit créer un même champ \mathbf{E} à la position \mathbf{r}_1 .

Si la source ponctuelle \mathbf{j}_2 dans la situation réciproque est différente de la source \mathbf{j}_1 dans la situation directe, le théorème de réciprocité établit une relation entre les champs sur les détecteurs dans les deux situations : $\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{E}_2 = \mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{E}_1$.

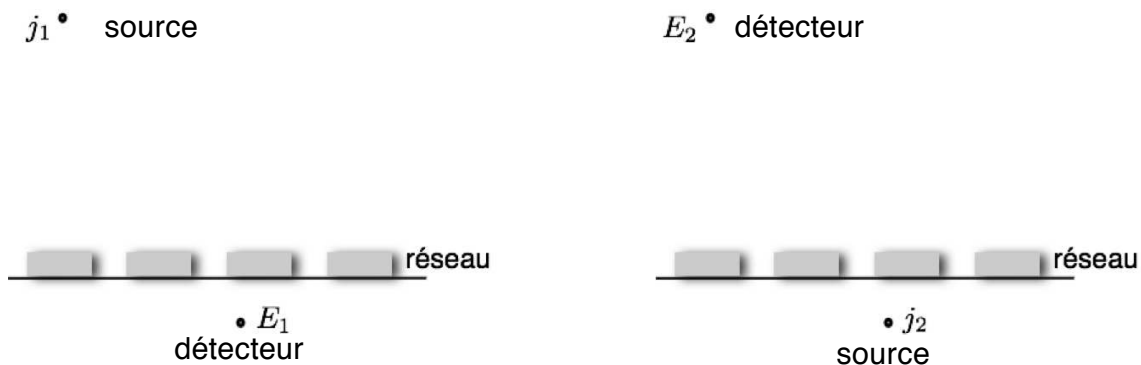


FIGURE IV.2 – 2 situations : directe et réciproque. Le détecteur voit le même champ si on permute la position de la source et du détecteur

Dans un cadre plus général, où la source et le "détecteur" ont une extension finie dans l'espace, le théorème de réciprocité est établi à partir des équations de Maxwell

et des considérations de symétrie pour les milieux diffusants. Cela est rappelé dans la première partie de l'annexe D de ce manuscrit. Le théorème de réciprocité s'exprime alors sous la forme d'une intégrale :

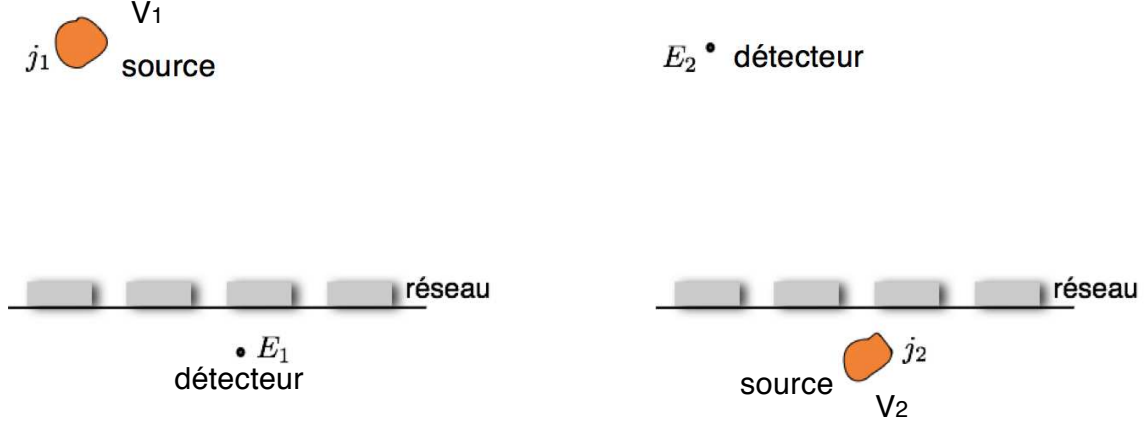


FIGURE IV.3 – 2 situations : directe et réciproque, dans le cas où la source de courant a une dimension finie dans l'espace

$$\int_{V_1} \mathbf{J}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{V_2} \mathbf{J}_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{IV.1})$$

IV.1.3 Calcul de la génération d'un champ de seconde harmonique

On peut maintenant utiliser le théorème de réciprocité décrit dans la partie précédente pour la génération d'un champ de seconde harmonique par un milieu non-linéaire assisté par un réseau métallique déposé à sa surface. Cette application du théorème de réciprocité comporte quelques développements mathématiques et est détaillée dans la deuxième partie de l'Annexe D. Nous n'exposons ici que le résultat principal.

La source non-linéaire calculée à la fin de l'étape 2 (cf. page 72) est décrite par une distribution de courant à la fréquence 2ω , $\mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}')$. Le réseau est décrit par un opérateur "réseau" $\mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K})$: il transforme une onde plane de fréquence 2ω avec un vecteur d'onde \mathbf{K} dans le plan du réseau, d'amplitude unité et de polarisation $\mathbf{u}(\mathbf{K})$ en une distribution de champ $\mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}')$. La composante selon \mathbf{u} du champ de seconde harmonique créé dans la direction inverse $E_{\mathbf{u}}^{2\omega}(-\mathbf{K})$ est donnée (équation D.19 de l'Annexe D) par :

$$E_{\mathbf{u}}^{2\omega}(-\mathbf{K}) = -\frac{\mu_0 \omega}{\gamma} \int d^3 \mathbf{r}' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \mathbf{u}(\mathbf{K}) \quad (\text{IV.2})$$

Cette équation contient la solution de notre problème : pour calculer l'amplitude du champ généré par une distribution de source $\mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}')$ en présence du réseau, il suffit d'étudier la diffusion d'une onde plane auxiliaire par le réseau dans la direction inverse. Le terme $\mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K})\mathbf{u}(\mathbf{K})$ étant la distribution de champ au voisinage du réseau lorsqu'on l'envoie une onde plane auxiliaire d'amplitude unité vers le réseau.

Le vecteur unitaire \mathbf{u} dans l'équation ci-dessus est un paramètre libre. Il détermine la polarisation dans laquelle nous souhaitons obtenir l'amplitude du champ de seconde harmonique.

Avec cette équation, nous complétons notre troisième étape de calcul. Finalement l'amplitude du champ de seconde harmonique généré dans une direction \mathbf{k} par notre système sera calculée par :

1. Calculer par le programme RCWA la distribution de champ fondamental créée par le laser d'excitation dans le matériau non-linéaire.
2. Calculer la distribution de source de courant non-linéaire dans le matériau à partir de la distribution de champ fondamental et des coefficients non-linéaires du matériau.
3. Calculer par RCWA la distribution de champ créé par une onde plane auxiliaire de direction $-\mathbf{k}$ et à la fréquence 2ω dans le matériau.
4. Calculer l'intégrale entre la distribution de courant de la source non-linéaire et la distribution de champ auxiliaire.

IV.1.4 Condition d'accord de phase généralisée

L'équation (IV.2) est la conséquence de l'application de principe de réciprocité pour un réseau, mais elle peut également se généraliser pour n'importe quelle structure diffusante. Dans ce cas, l'équation (IV.2) se réécrit simplement :

$$E_{\mathbf{u}}^{2\omega}(-\mathbf{K}) = \alpha \int d^3\mathbf{r}' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}') \quad (\text{IV.3})$$

avec $\mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}')$ la distribution de champ résultant de la diffusion de l'onde plane auxiliaire $\mathbf{u}(\mathbf{K})$ par la structure diffusante, α étant un facteur multiplicatif constant.

Nous remarquons que dans cette équation, l'intégrale à droite est une intégrale de recouvrement entre la source de seconde harmonique $\mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}')$, qui provient de la distribution de champ à ω et la distribution de champ auxiliaire à la fréquence de seconde harmonique. Le degré de recouvrement de ces deux distributions détermine l'amplitude du champ de seconde harmonique, autrement dit l'efficacité de la GSH, dans une direction donnée. On peut percevoir cette condition de recouvrement comme un "accord de phase".

Dans la condition d'accord de phase par propagation habituelle de la génération de seconde harmonique, on cherche à faire interférer constructivement le rayonnement de seconde harmonique originaire de chaque point du milieu non-linéaire, ce qui revient à minimiser et annuler la différence de vecteur d'onde entre les faisceaux à la fréquence fondamentale et le faisceaux à la fréquence de seconde harmonique. Cela correspond à maximiser le recouvrement entre la polarisation électrique à 2ω créée par la propagation du faisceau fondamental, et le faisceau de seconde harmonique créée et se propageant dans le matériau.

L'équivalence de ces deux points de vue, est clarifiée en considérant l'exemple simple de la génération de seconde harmonique d'un film d'épaisseur d constitué d'un matériau non-linéaire de polarisabilité effective $\chi_{eff}^{(2)}$. Pour simplifier, on suppose que le film est dans un milieu de même indice de réfraction et que l'indice de réfraction du film varie peu entre la fréquence fondamentale et la fréquence de seconde harmonique, de façon que l'on peut négliger les réflexions sur les interfaces du film.

L'amplitude du champ de seconde harmonique à la sortie du film est calculée aisément à partir de l'équation de propagation, et nous donne :

$$E_{2\omega} = \alpha \chi_{eff}^{(2)} E_{inc}^2 \frac{\exp(i\Delta k d) - 1}{i\Delta k}$$

La condition d'accord de phase s'écrit dans ce cas de façon habituelle : $\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega} = 0$, ce qui implique $n_\omega = n_{2\omega}$.

Considérons maintenant le calcul par théorème de réciprocité. La densité de courant à la fréquence 2ω est donnée par :

$$j_{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{eff}^{(2)} E_{inc}^2 \exp(-2in_\omega) \frac{\omega}{c} z$$

Le champ auxiliaire $E_{2\omega}^{aux}$ est celui qui est né par une source placée en $z = -\infty$ et propageant vers le film. Il est donc proportionnel à $\exp(in_{2\omega}) \frac{2\omega}{c} z$. L'amplitude de l'onde de seconde harmonique à la sortie du film est donc :

$$E_{2\omega} = \alpha \chi_{eff}^{(2)} E_{inc}^2 \int_{-d}^0 dz \exp\left[\left((-2in_\omega) \frac{\omega}{c} + (in_{2\omega}) \frac{2\omega}{c}\right)z\right]$$

qui, après intégration, donne :

$$E_{2\omega} = \alpha \chi_{eff}^{(2)} E_{inc}^2 \frac{\exp\left[i2(n_\omega - n_{2\omega}) \frac{\omega}{c} d\right] - 1}{(n_\omega - n_{2\omega}) \frac{2\omega}{c}}$$

L'expression obtenue est exactement celle calculé à partir de l'équation de propagation. La condition d'accord de phase est obtenue en maximisant l'intégrale de recouvrement entre $j_{2\omega}$ et $E_{2\omega}^{aux}$, ce qui est obtenu lorsque $n_\omega = n_{2\omega}$.

Dans le cas d'une diffusion en champ proche, une considération d'accord de phase fondée sur la propagation n'est pas possible. Cependant, la problématique reste la

même : il faut maximiser l'intégrale de recouvrement $\int \mathbf{j}_{2\omega} \cdot \mathbf{E}_{2\omega}^{aux}$. On voit ainsi que l'expression (IV.3) est une forme généralisée de la condition d'accord de phase. En particulier, dans le cas d'une exaltation de champ proche, il s'agit de faire coïncider les endroits où $\mathbf{j}_{2\omega}$ et $\mathbf{E}_{2\omega}^{aux}$ sont exaltés et en phase. Cette condition est "assez" proche de la condition utilisée pour les lasers lorsque l'on cherche à optimiser le recouvrement entre la zone de gain et le mode du laser.

IV.1.5 Application à une configuration de test

Pour vérifier l'exactitude de notre mise en oeuvre numérique, nous allons appliquer les étapes de calcul précédentes à une configuration de test, qui est la génération de seconde harmonique en réflexion d'un film mince de matériau non-linéaire. Cette configuration simple admet une solution analytique bien décrite dans la littérature (10).

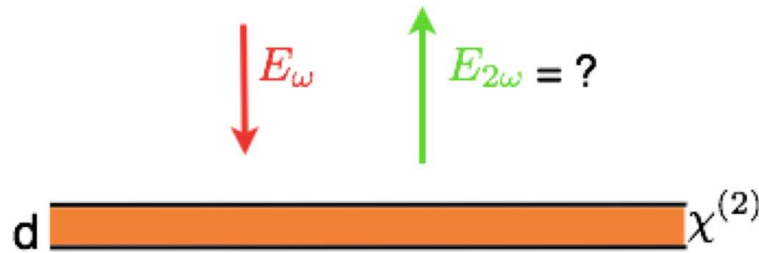


FIGURE IV.4 – Configuration de test : nous éclairons un film mince de matériau non-linéaire à incidence normale et calculons le champ de seconde harmonique généré en réflexion.

La configuration de test est décrite sur la figure IV.4. Pour la simplicité de l'expression analytique, le faisceau d'excitation est en incidence normale sur la surface du film. Dans cette configuration et sans le réseau, l'opérateur $\mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K})$ est en fait l'identité. On peut donc calculer analytiquement l'expression du champ GSH en réflexion. Le calcul analytique, effectué de façon similaire à celui présenté dans l'exemple précédent, nous donne l'expression du champ GSH généré, qui coïncide complètement avec l'expression obtenue dans la référence (10) par calcul direct, après application à notre configuration.

Nous réalisons aussi le calcul numériquement par le code RCWA, en choisissant un remplissage zéro du réseau (sans réseau) et en prenant les paramètres du cristal de KTP pour le matériau. La variation du champ de seconde harmonique en fonction de l'épaisseur du film est tracée sur la figure IV.5 (points noirs), elle se superpose parfaitement avec la courbe analytique. Cela montre que le code RCWA est bien adapté à la résolution de notre problème.

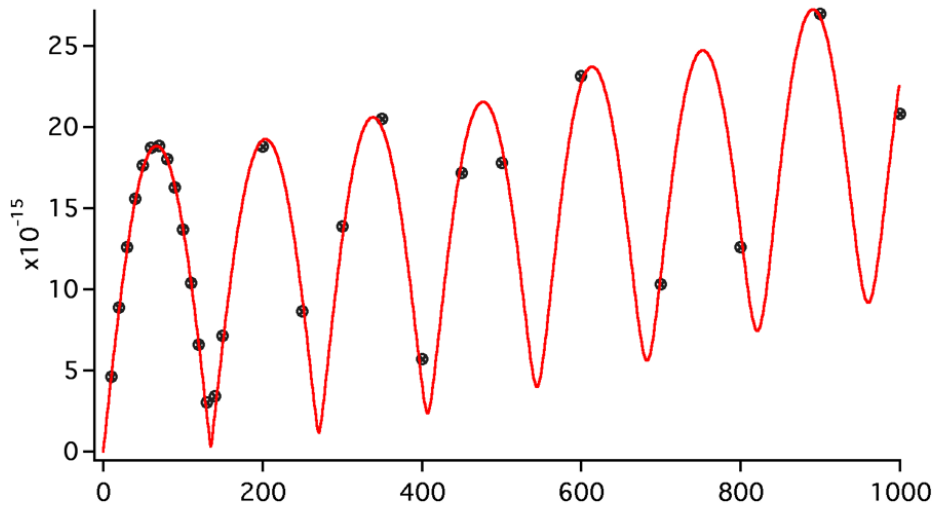


FIGURE IV.5 – L’amplitude du champ de seconde harmonique généré en réflexion normale en fonction de l’épaisseur du film de matériau non-linéaire. Les points noirs sont issus du calcul par RCWA et la courbe en rouge représente le résultat analytique

IV.2 GSH par un substrat non-linéaire assistée par un réseau métallique

Le but de cette partie est d’utiliser le principe de calcul exposé dans les parties précédentes pour trouver un réseau avec un matériau et des dimensions optimaux pour exalter la GSH en réflexion d’un substrat non-linéaire. Les structures en métal noble tel que l’argent, l’or ou le platine donnent de très bonnes exaltations du champ à la fréquence optique grâce à la résonance du plasmons de surface. Parmi ces matériaux, l’argent est particulièrement intéressant, car ce métal permet d’obtenir des réseaux avec des résonances piquées aussi bien pour la fréquence correspondant à la longueur d’onde fondamentale à 986 nm que pour la longueur d’onde de seconde harmonique à 493 nm, choisies correspondantes à notre dispositif expérimental. La situation est bien différente pour d’autres matériaux comme le platine qui montre des résonances moins piquées, et l’or qui absorbe très fortement pour des longueurs d’onde plus petite de 550 nm. Dans la suite, nous allons utiliser un réseau unidimensionnel en argent pour déposer sur des matériaux fortement non-linéaires comme le KTP ou le GaP.

IV.2.1 Démarche de l’optimisation de la structure résonante

Pour les expériences avec des réseaux métalliques, la polarisation ainsi que l’angle d’incidence du faisceau d’excitation jouent un rôle très important, car ils déter-

minent la condition de résonance de ces réseaux. Bien qu'une polarisation s puisse bien exciter une résonance en diffraction conique (29; 54), nous allons utiliser la polarisation p , qui est une polarisation standard, pour notre expérience. Afin d'avoir une description de la variation des résonances en fonction de l'angle et de la longueur d'onde de l'excitation, nous faisons un graphe en échelle de couleur : l'ordonnée représente la fréquence de l'excitation, proportionnelle à la valeur absolue du vecteur d'onde, l'abscisse représente la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface du réseau, et l'absorption et la transmission sont représentées en échelle de couleur.

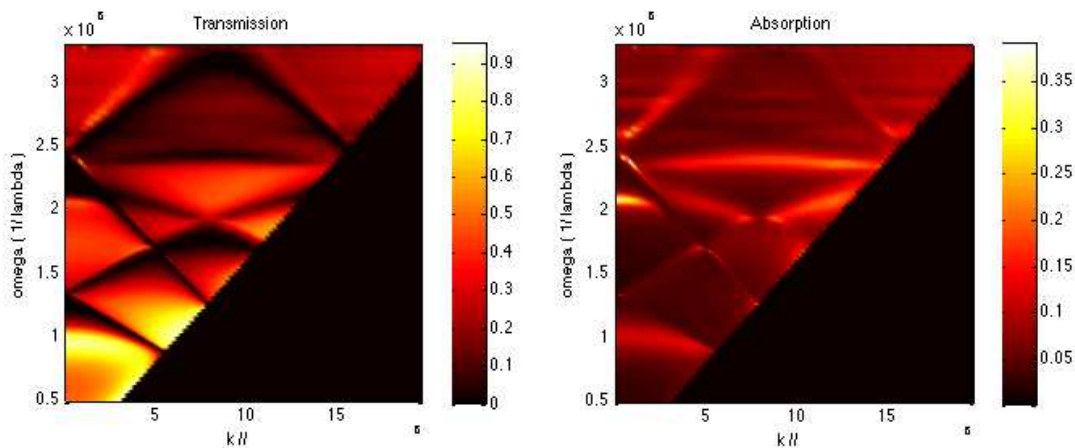


FIGURE IV.6 – La transmission et l'absorption d'un réseau de période 400 nm, hauteur 280 nm et largeur de trou 120 nm, déposés sur la surface du KTP. L'ordonnée est le nombre d'onde ($1/\lambda$) et l'abscisse est la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde. Les grandes valeurs de l'absorption et de la transmission est une indication de la résonance des modes couplés électromagnétique-réseau

La figure IV.6 est un exemple d'une telle présentation avec un réseau d'argent de période 400 nm, hauteur 280 nm et largeur de trou de 120 nm. Les points avec de grandes valeurs de la transmission et de l'absorption sont une bonne indication de la résonance des modes couplés champ électromagnétique-réseau. Dans cet exemple, les lignes verticales avec une composante $k_{//}$ proche de 0 comportent des résonances respectivement au voisinage des nombres d'onde $10^6 m^{-1}$ et $2 \cdot 10^6 m^{-1}$, qui correspondent aux longueurs d'onde 1000 nm et 500 nm respectivement. Une telle situation représente pour nous un double avantage : une grande exaltation de champ pour la longueur d'onde fondamentale et une grande efficacité de collection pour la longueur d'onde de seconde harmonique. Une observation plus systématique avec différents paramètres de réseaux montre que cette situation de “double résonance” a lieu le plus souvent à l'incidence normale ($k_{//} = 0$), grâce probablement aux modes de résonance de cavité (47). Dans la suite de cette partie, nous allons donc étudier les réseaux dans la configuration d'incidence normale pour le faisceau fondamental et émission normale pour le faisceau de seconde harmonique.

Nous avons choisi le matériau non-linéaire (le KTP et le GaP), le matériau du réseau

(argent) et la configuration d'éclairement et de collection (polarisation p en incidence et émission normale). Les paramètres du réseau optimal qui restent à déterminer sont la période, la hauteur et le facteur de remplissage de l'argent sur une période. Nous commençons avec une variation systématique de ces 3 paramètres et nous choisissons l'ensemble des paramètres donnant les plus grandes valeurs du champ de seconde harmonique, à l'excitation égale. Ensuite nous faisons varier systématiquement les 3 paramètres autour des valeurs obtenues jusqu'à ce que nous obtenions des valeurs optimales du champ de seconde harmonique émis.

L'obtention du champ de seconde harmonique émis dans la direction normale à la surface de réseau se fait en suivant les étapes décrites dans §IV.2.3 par un programme de calcul écrit au laboratoire EM2C en langage FORTRAN (Optim). Nous précisons dans ce programme l'orientation des axes cristallographiques du matériau non-linéaire, la polarisation et l'angle incident et le programme Optim nous calcule l'amplitude du champ de seconde harmonique émis dans la direction normale à la surface en champ lointain.

IV.2.2 GSH par un substrat de KTP

Le KTP était notre matériau non-linéaire de choix pour les expériences dans les chapitres précédents. Il est donc bien adapté à une estimation de l'efficacité de l'approche du réseau métallique. Notons que l'exaltation du champ dans le matériau a un caractère local, on peut donc négliger dans un premier temps la biréfringence du KTP et utiliser un indice de réfraction moyen pour ce matériau.

Pour la condition d'éclairement ainsi que la polarisation choisie, le champ électrique issu du faisceau excitateur au voisinage du réseau sera dans le plan perpendiculaire au trait du réseau métallique. Il en va de même pour le champ auxiliaire. Nous basant sur les coefficients non-linéaires du KTP, nous considérons 4 configurations possibles présentées sur la figure IV.7.

Chacune de ces configurations a été optimisée avec le programme Optim évoqué plus haut. Parmi ces configurations, la (2) et (4) montrent un signal plus grand que les autres. La configuration (4) donne le meilleur champ de seconde harmonique et a été retenue pour une optimisation finale.

Selon la procédure de calcul, chacune de ces configurations se compare par 3 facteurs :

- L'amplitude de la source induite de la génération de seconde harmonique dans le matériau. Cette amplitude étant proportionnelle au carré de l'amplitude du champ incident, elle est autant plus grande que l'exaltation du champ par le réseau est importante.

- L'amplitude du champ de seconde harmonique auxiliaire dans le matériau.
- Le recouvrement de l'amplitude de la source et l'amplitude du champ de seconde harmonique auxiliaire.

Par la dépendance quadratique de l'amplitude de la source à l'amplitude du champ excitateur, une résonance du réseau par rapport à l'excitation joue donc un rôle

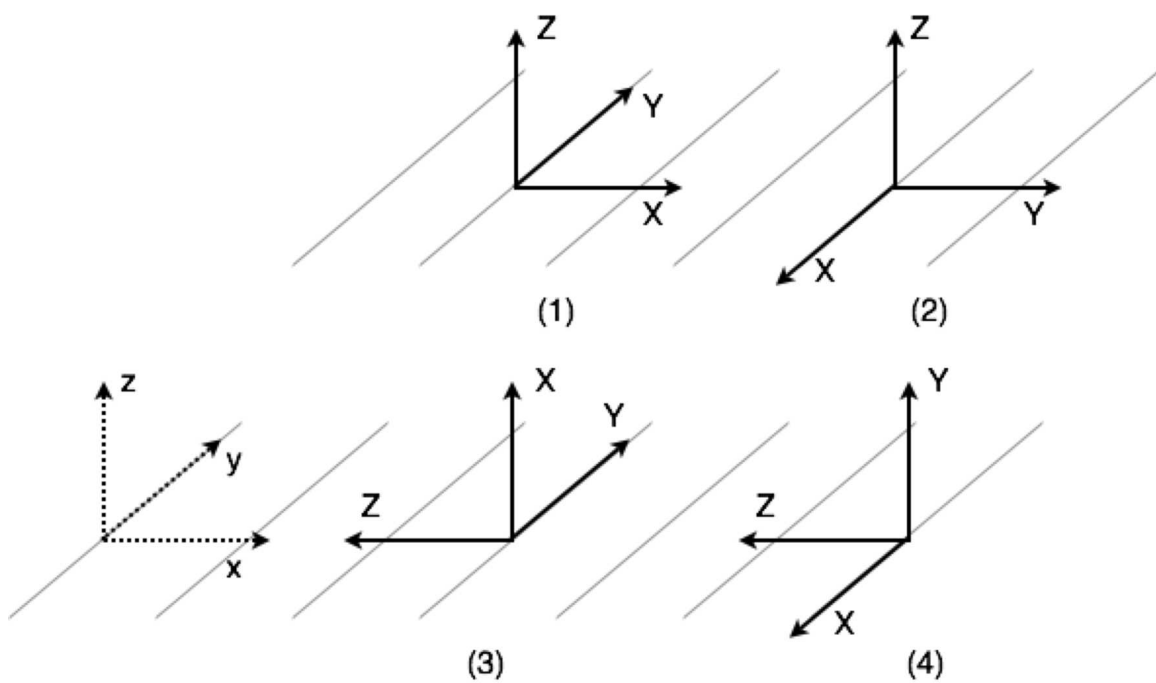


FIGURE IV.7 – 4 configurations considérées pour l'optimisation du GSH du cristal de KTP. (xyz) sont les repères du laboratoire, (XYZ) repères correspondant aux axes cristallographiques du cristal de KTP

plus important qu'une résonance par rapport à la seconde harmonique. Cela peut expliquer l'avantage de la configuration 4 par rapport à la configuration 2.

Une première optimisation de la configuration 4 en fonction des 3 paramètres du réseau : la période, la hauteur et le facteur de remplissage est présentée sur la figure IV.8. Pour un facteur de remplissage du réseau donné, nous représentons en échelle de couleur l'amplitude du signal de seconde harmonique en fonction de la période et l'hauteur des traits du réseau. Les points les plus brillants sur les figures correspondent donc aux optima de l'amplitude du champ de seconde harmonique. Les sous figures (a), (b) et (c) correspondent aux facteurs de remplissage 0.4, 0.5 et 0.6 respectivement. Un affinement de résultat de cette optimisation donne un triplet de valeurs optimales de (520 nm, 245 nm, 0.45).

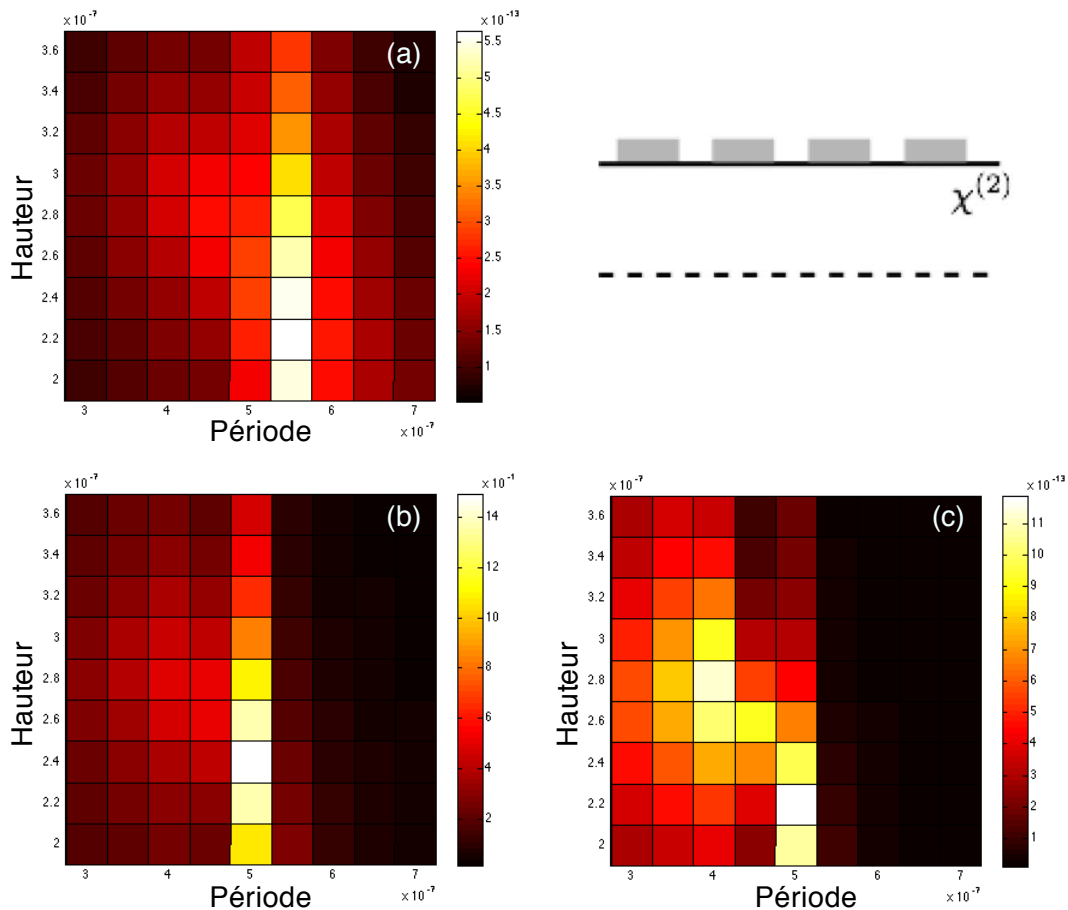


FIGURE IV.8 – Optimisation du triplet (période, hauteur, remplissage) pour le cristal de KTP. Pour chaque facteur de remplissage fixé, nous faisons varier systématiquement les deux paramètres restants. (a), (b) et (c) correspondent aux facteurs de remplissage 0.4, 0.5 et 0.6 respectivement. L'optimum du champ de GSH dans les 3 graphes correspond au triplet (520 nm, 245 nm, 0.45)

La distribution de l'amplitude du champ de seconde harmonique, ainsi que la distri-

bution de densité de courant source à 2ω créée par l'excitation fondamentale dans la structure optimale est présentée sur les figures IV.9 et IV.10 sous l'échelle logarithmique. La figure IV.9 représente la composante de champ parallèle à la surface du réseau (X), et la figure IV.10 représente la composante de champ perpendiculaire à ce dernier (Z). On observe clairement une exaltation du champ près de la surface et près des arêtes du réseau. Ce facteur d'exaltation local atteint un facteur maximum de 5 pour le champ de seconde harmonique et de 10 à 100 pour la densité de courant à 2ω . Plus important, bien que la distribution de champ et de courant dans le substrat paraissent complexe, un bon recouvrement entre les distributions de champ et de courant est observé qui donne lieu à une bonne efficacité de conversion. Notons que les coefficients non-linéaire du matériau sont normalisés.

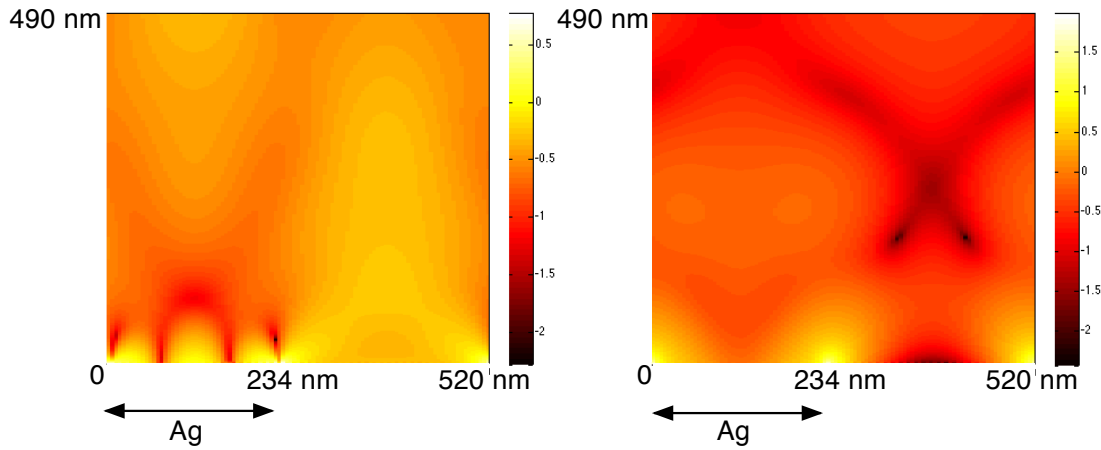


FIGURE IV.9 – Distribution d'amplitude de la composante E_x du champ à 2ω (à gauche), et de densité de courant J_x créée par l'excitation fondamentale dans le KTP (à droite) sur une période du réseau d'argent optimal (520 nm, 245 nm, 0.45). L'échelle est logarithmique. Le réseau est vers le bas de figures.

Le champ de seconde harmonique avec la configuration optimale représente une amplitude de 30 fois supérieure à l'amplitude du champ de seconde harmonique généré par un film de KTP de 2000 nm d'épaisseur en réflexion. Cela correspond à un gain d'environ 900 fois en intensité du signal de seconde harmonique, comparant la situation avec ou sans réseau métallique.

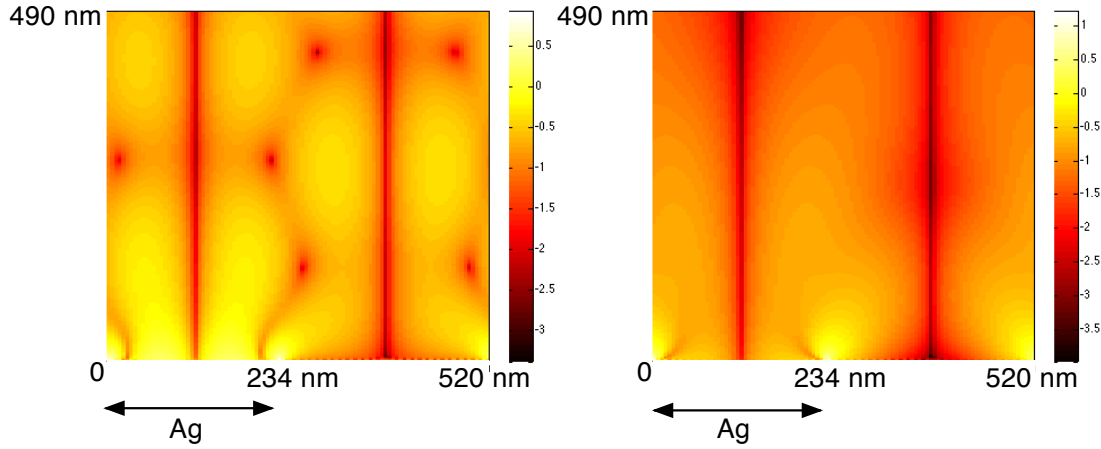


FIGURE IV.10 – Distribution d’amplitude de la composante E_z du champ à 2ω (à gauche), et de densité de courant J_z créée par l’excitation fondamentale dans le KTP (à droite) sur une période du réseau d’argent optimal (520 nm, 245 nm, 0.45). L’échelle est logarithmique. Le réseau est vers le bas de figures.

IV.2.3 GSH par un substrat de GaP

Les matériaux tels que le KTP, KDP, BBO . . . sont largement utilisés dans les applications d’optique non-linéaire. Néanmoins, il existe d’autres matériaux, notamment des matériaux semiconducteurs comme le GaP, le GaN ou le CdTe . . . qui possèdent de très grands coefficients non-linéaires qui peuvent être 10 fois plus grand que le KTP. Ces matériaux ne sont pas souvent utilisés à cause de leur capacité limitée de réaliser l’accord de phase par propagation. Si on regarde l’accord de phase au sens du champ proche tel qu’a été proposé dans la IV.1.4, cette limitation n’a plus de raison d’être. On peut donc utiliser ces matériaux pour notre approche de génération de seconde harmonique assistée par le réseau métallique.

Parmi les matériaux semiconducteurs à grand coefficients non-linéaires proposés plus haut, le GaP nous intéresse particulièrement par les fenêtres de transparence correspondantes à la fois pour les longueurs d’onde à 986 nm et 493 nm (référence GaP). Nous avons donc réalisé une optimisation du réseau d’argent sur un substrat de GaP.

Les coefficients non-linéaires du GaP comportent 3 termes de croisement $\chi_{XYZ}^{(2)}$ et ses permutations. Cela signifie que pour avoir une génération de seconde harmonique pour une polarisation incidente du champ, il faut que cette polarisation ait des composantes sur au moins deux des 3 axes X,Y,Z du cristal. Nous avons donc orienté le cristal de GaP de façon d’avoir 4 configurations simples de ce cristal par rapport au réseau métallique. Ces configurations sont représentées sur la figure IV.11.

De la même façon que pour le cristal de KTP, nous comparons l’optimum de ces configurations. Pour le cristal de GaP, la configuration (2) de la figure IV.11 donne

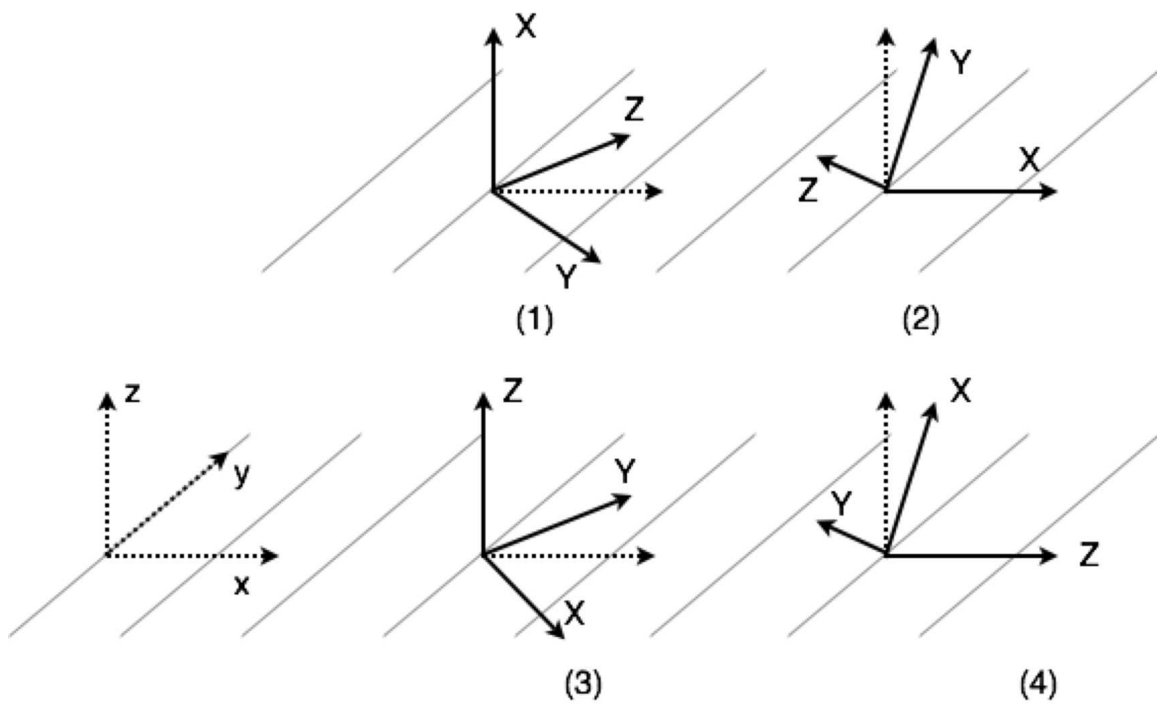


FIGURE IV.11 – 4 configurations considérées pour l'optimisation du GSH du cristal de GaP. (xyz) sont les repères du laboratoire, (XYZ) repères correspondant aux axes cristallographiques du cristal de GaP

le meilleur champ de seconde harmonique. Pour cette configuration particulière, les triplets (période, hauteur, facteur de remplissage) donnent 2 optima locaux (300 nm, 260 nm, 0.4) et (625 nm, 200nm, 0.6) pour le champ de seconde harmonique comme montrés sur la figure IV.12 sur l'échelle de couleur. Un correspond à une période de 300 nm et un autre correspond à une période du réseau de 600 nm.

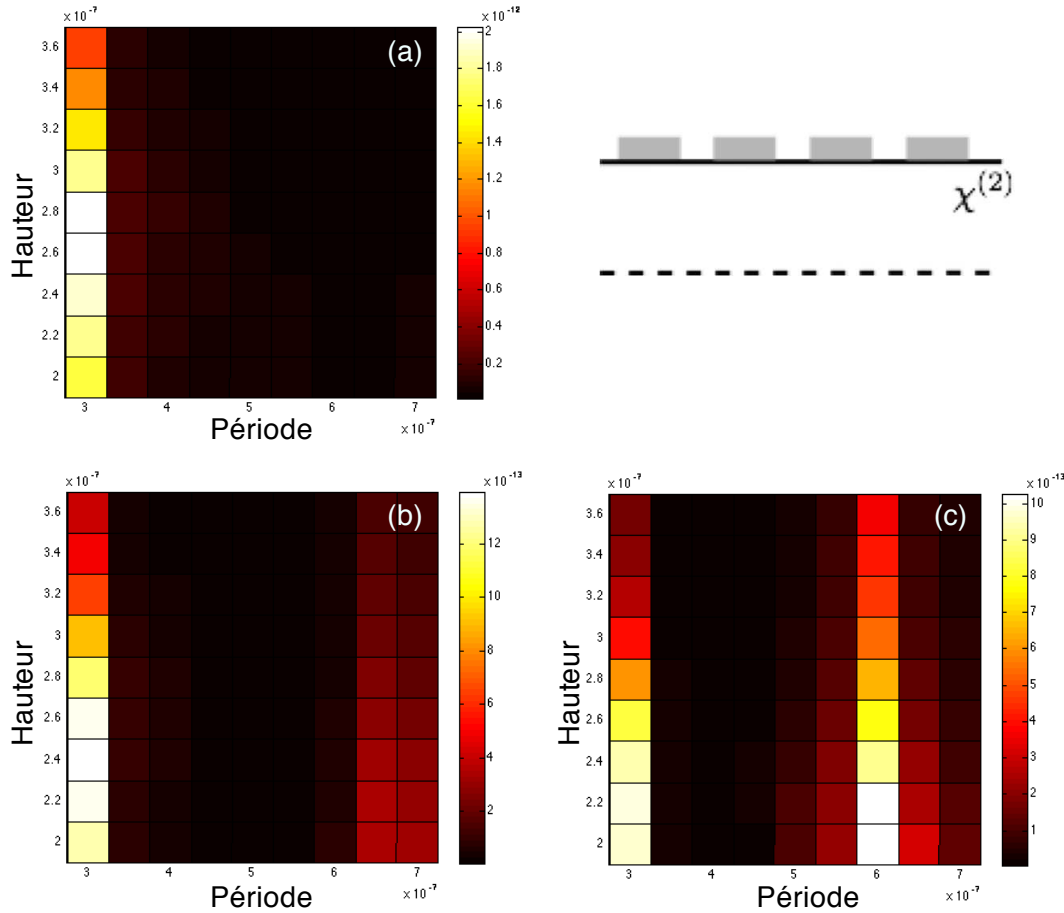


FIGURE IV.12 – Optimisation du triplet (période, hauteur, remplissage) pour le cristal de GaP. Pour chaque facteur de remplissage fixé, nous faisons varier systématiquement les deux paramètres restants. (a), (b) et (c) correspondent aux facteurs de remplissage 0.4, 0.5 et 0.6 respectivement. L'optimum du champ de GSH dans les 3 graphes correspond aux triplets (300 nm, 260 nm, 0.4) et (625 nm, 200nm, 0.6)

Une période de 300 nm avec un facteur de remplissage 0.4 correspond à une largeur de trait du réseau de 120 nm. Chaque trait du réseau a donc 260 nm de hauteur et 120 nm de largeur. Un tel réseau est très difficile à fabriquer avec précision dans la pratique. Nous avons donc choisi la deuxième triplet (625 nm, 200nm, 0.6) pour la suite. La distribution de champ et de courant à 2ω dans cette structure est représentée sur la figure IV.13. Pour cette configuration particulière du substrat, seul

la composante E_z doit être considérée, les composantes de densité de courant de seconde harmonique dans le plan du réseau étant nulles.

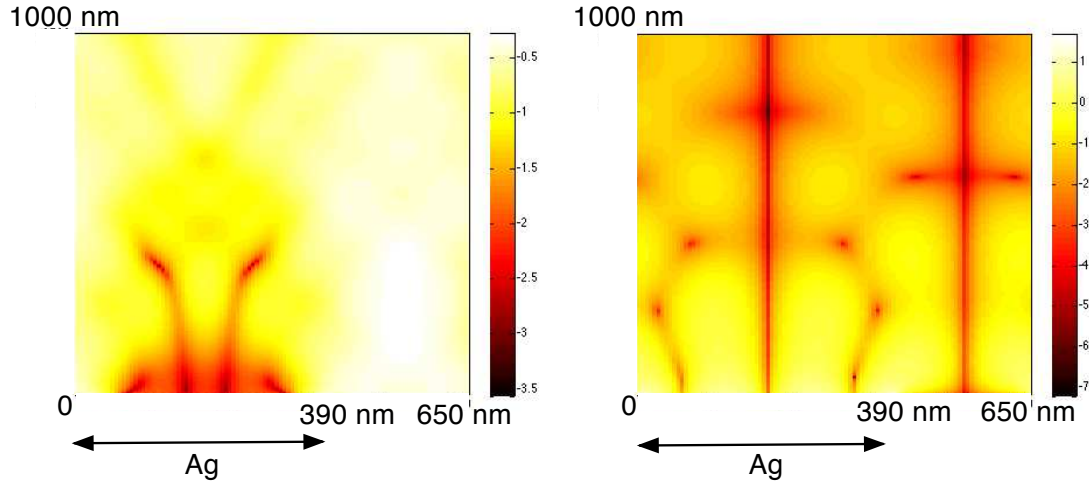


FIGURE IV.13 – *Distribution d'amplitude de la composante E_z du champ à 2ω (à gauche), et de densité de courant J_z créée par l'excitation fondamentale dans le GaP (à droite) sur une période du réseau d'argent optimal (625 nm, 200nm, 0.6). L'échelle est logarithmique. Le réseau est vers le bas de figures.*

Il est utile de comparer la valeur optimale du champ de seconde harmonique généré par le système "substrat de GaP et réseau" à celui généré par le système "substrat de KTP et un réseau". Pour les configurations que nous avons calculées, le GaP montre une amplitude de champ de seconde harmonique généré d'un facteur 2.2 supérieure par rapport à ce généré par le KTP. Cela correspond à un gain d'environ un facteur 5 sur l'intensité de seconde harmonique détectée.

IV.3 Bilan du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons modélisé, à l'aide du théorème de réciprocité, la génération de seconde harmonique d'un substrat non-linéaire assistée par un réseau métallique à résonance. Nous avons reformulé le théorème de réciprocité pour l'adapter à notre situation de calcul de la génération de seconde harmonique. Sous cette formulation, l'accord de phase se voit comme un recouvrement entre les modes électromagnétiques sources de seconde harmonique et les modes électromagnétiques qui participent efficacement au rayonnement du champ de seconde harmonique au champ lointain. Cela est équivalent à l'accord de phase par propagation dans le cas habituel, mais permet aussi de s'étendre la notion d'accord de phase pour un calcul non-linéaire en champ proche.

En utilisant le principe de réciprocité et un code de calcul RCWA, nous avons optimisé le réseau en argent sur deux substrats différents, de KTP et de GaP. Les valeurs de calcul numérique obtenues sur ces deux substrats montrent une augmentation d'environ 900 fois sur l'intensité du signal de seconde harmonique en réflexion avec la présence du réseau d'argent par rapport aux substrats sans réseau pour le cas d'un substrat de KTP. Le GaP, qui n'est habituellement pas utilisé dans les expériences d'optique non-linéaire, montre une efficacité de génération de seconde harmonique assistée par le réseau 5 fois supérieure par rapport à celle du KTP.

Une expérience visant à illustrer et à vérifier ces calculs est en cours de réalisation, avec la collaboration du Laboratoire de Photonique et Nanostructure à Marcoussis.

Conclusion

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'application de l'optique non-linéaire aux échelles nanométriques. Plus précisément, il a consisté, d'une part à isoler des nanoparticules non-linéaires de KTP émettant un signal de génération de seconde harmonique remarquablement stable, les nanoparticules de KTP, et, d'autre part, à développer des méthodes optiques de caractérisation de ces nanoparticules en étudiant leur rayonnement de seconde harmonique. Ces nanoparticules ont d'abord été isolées par des méthodes de tri semblables à celles utilisées dans le groupe pour les nanoparticules de diamant (72). Elles peuvent être directement créées par synthèse inorganique (8), avec un contrôle en taille et un rendement élevé. Ces nanoparticules d'une taille comprise entre 30 et 100 nm présentent une très grande photostabilité vis-à-vis d'une excitation infrarouge femtoseconde intense. En effet, nous avons observé une même nanoparticule sous microscopie de génération de seconde harmonique, et nous avons analysé spectralement son rayonnement, en polarisation et en faisant varier les paramètres d'excitation. Des mesures topographiques de ces nanoparticules ont été réalisées simultanément par microscopie à force atomique, permettant de mesurer *in-situ* la taille et la forme de chaque nanoparticule.

Les propriétés d'émission d'une nanoparticule non-linéaire dépendent très fortement de l'orientation de sa maille cristalline dans l'espace. Nous avons ainsi développé un diagnostic d'orientation par une technique d'imagerie défocalisée du rayonnement de seconde harmonique. Cette méthode consiste à enregistrer le diagramme de rayonnement d'une nanoparticule sur une caméra CCD très sensible. À partir de ces diagrammes de rayonnement, en connaissant les coefficients non-linéaires du matériau constituant la nanoparticule, nous avons pu déterminer son orientation cristalline dans l'espace. Cette méthode a été appliquée pour trouver l'orientation de nanoparticules uniques de KTP, et vérifier leur monocristallinité.

Le signal de génération de seconde harmonique d'une nanoparticule diminue très rapidement en fonction de sa taille. Pour les petites nanoparticules, l'intensité non-linéaire diffusée varie comme la puissance six du diamètre. Une réduction de la taille d'un facteur 2,2 entraîne donc une diminution d'un facteur 100 du nombre de photons émis. Une détection très sensible du rayonnement d'une nanoparticule est par conséquent indispensable pour pouvoir détecter de très petites nanoparticules. Nous avons choisi de mettre en œuvre une détection interférométrique de type homodyne équilibrée sur l'expérience de microscope non-linéaire. Une telle détection a montré une efficacité comparable à celle obtenue en détection directe, au moyen

d'une photodiode à avalanche en régime de comptage de photons. Elle pourrait être améliorée, pour dépasser alors les performances des photodiodes à avalanche sur un long temps d'intégration.

Un atout important de cette détection est qu'elle permet potentiellement de déterminer la phase du rayonnement des nanoparticules. Ce qui peut jouer un rôle important dans les applications liées au caractère cohérent de l'émission non-linéaire avec l'excitation.

Une autre façon d'améliorer le signal détecté est d'utiliser des nanostructures, par exemple un réseau métallique, de façon à exalter le champ excitateur et/ou mieux pouvoir collecter le rayonnement émis par une nanoparticule. En effet, la génération de seconde harmonique étant un phénomène ultrarapide qui peut être non-résonant, il n'y a pas d'effet de "quenching", c'est-à-dire de désexcitation non-radiative, lorsque la nanoparticule se situe près de la nanostructure métallique, comme c'est le cas pour la fluorescence de molécules par exemple. Une modélisation numérique de la GSH assistée par un réseau métallique a ainsi été développée. Ce travail a consisté à développer le calcul de la GSH d'un substrat non-linéaire au voisinage d'un réseau métallique, afin de déterminer les paramètres du réseau qui permettent d'obtenir un renforcement maximal de l'émission de champ de seconde harmonique. Le même principe de calcul peut être utilisé pour exalter l'émission de seconde harmonique d'une nanoparticule déposée à proximité d'une telle nanostructure métallique.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ouvrent plusieurs perspectives. Les techniques développées sont directement applicables à toute une gamme de nouvelles nanoparticules actives en génération de seconde harmonique. En effet, en même temps que le début de cette thèse, de nombreuses nanoparticules actives en GSH ont été décrites dans la littérature. Certaines nanoparticules ont un caractère dual comme les cristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ qui ont également des propriétés magnétiques. Des nanoparticules de BaTiO_3 ou ZnO montrent des propriétés équivalentes à celles du KTP. Néanmoins les nanoparticules de KTP restent vraisemblablement celles pour lesquelles la plus grande photostabilité a été observée.

Passons maintenant à quelques applications possibles de ces nanoparticules de KTP.

Dans le domaine de la biologie, il est envisageable d'associer la taille nanométrique de ces particules et la capacité de déterminer leur orientation, pour en faire des marqueurs *orientationnels* dans des milieux biologiques. Toutefois, si pour certaines applications biologiques, la taille des nanoparticules de KTP peut paraître surdimensionnée, les méthodes d'analyse et de détection développées sont applicables à d'autres types de nanoparticules, comme les boîtes quantiques semiconductrices par exemple. Les matériaux semiconducteurs sont en effet connus pour avoir des coefficients non-linéaires très importants sous forme macroscopique, mais qui sont difficilement utilisables en raison de la difficulté à obtenir des conditions d'accord de phase (60). Ces problèmes ne se posent plus dans le cadre de l'émission non-linéaire de seconde harmonique d'une nanoparticule. Les études sur des nanoparticules semiconductrices de CdTe sont en train d'être réalisées au LPQM, dans le cadre de la thèse de Marcin ZIELINSKI dans l'équipe de Dominique CHAUVAT et Joseph ZYSS.

Les nanoparticules de KTP pourraient également être associées à des nanostructures pour en fait des nano-objets encore plus efficaces vis-a-vis de leur génération de seconde harmonique. Elles peuvent par exemple être incluses dans une structure de type "coeur-coquille", avec un coeur en KTP et une coquille métallique. Avec des dimensions et un matériau bien choisi, nous pouvons espérer avoir une exaltation plasmonique de l'excitation, qui pourrait augmenter très considérablement le rayonnement de seconde harmonique de la nanoparticule et la rendre ainsi directement détectable jusqu'à des tailles inférieures à 10 nm.

Avec sa réponse nonlinéaire tensorielle et les coefficients non-linéaires bien connus du KTP, une nanoparticule de KTP attachée à une pointe de microscope à force atomique peut être associée à l'imagerie défocalisée pour réaliser des sondes de champ proche, non seulement en intensité mais aussi en polarisation 3D. J'ai participé de façon significative à ce projet, qui est en cours de réalisation au LPQM dans le cadre de la thèse d'Abdallah SLABLAB.

Dans le même domaine d'application, une "sonde de phase" utilisant la détection cohérente homodyne équilibrée peut être réalisée, par exemple en balayant une nanoparticule de KTP dans le champ électromagnétique d'un plasmon de surface. Cette nanoparticule va diffuser un rayonnement de génération de seconde harmonique cohérent avec le mode électromagnétique du plasmon. La détection de la phase du rayonnement de génération de seconde harmonique diffusé pourrait permettre de mesurer la phase du plasmon de surface liée à sa propagation.

Enfin, les résultats des modélisations réalisées permettent de comprendre le renforcement de la génération de seconde harmonique d'une surface non-linéaire au voisinage d'une nanostructure. Ils apportent également un point de vue différent sur les conditions d'accord de phase dans le cas du champ proche. En particulier, ils montrent la possibilité d'utiliser des matériaux fortement non-linéaires mais usuellement pas utilisable car ne permettant pas une réalisation de l'accord de phase par propagation, comme cela est par exemple le cas pour le GaP. Ce travail de modélisation peut être développé pour comprendre l'interaction entre une nanoparticule unique et une nanostructure. La réalisation pratique des structures modélisées est en cours au Laboratoire de Photonique et Nanostructure à Marcoussis et des premiers tests en génération de seconde harmonique sont prévus au LPQM.

Enfin, l'étude de nanostructures non-linéaires et notamment de la génération de seconde harmonique par des nanoparticules non-centrosymétriques apparaît comme un champ très prometteur de développement de la nanophotonique. J'espère avoir pu y contribuer au cours de cette thèse.

Annexe A

Réponse nonlinéaire du KTP

A.1 Caractéristiques optiques du KTP

Le cristal de KTP (KTiOPO_4) est un cristal nonlinéaire de groupe ponctuel $mm2$, avec les paramètres de maille suivants : (68)

$$a = 12,814\text{\AA}$$

$$b = 6,404\text{\AA}$$

$$c = 10,616\text{\AA}$$

Il est en même temps un cristal piézoélectrique et diélectriquement biaxes. Pour ce cristal particulier, les 3 axes diélectriques (x,y,z) se confondent avec ses 3 axes piézoélectriques (X,Y,Z) et ses vecteurs de maille (a,b,c) . On peut donc noter (XYZ) comme la référence liée au cristal, et on note (xyz) la référence du laboratoire.

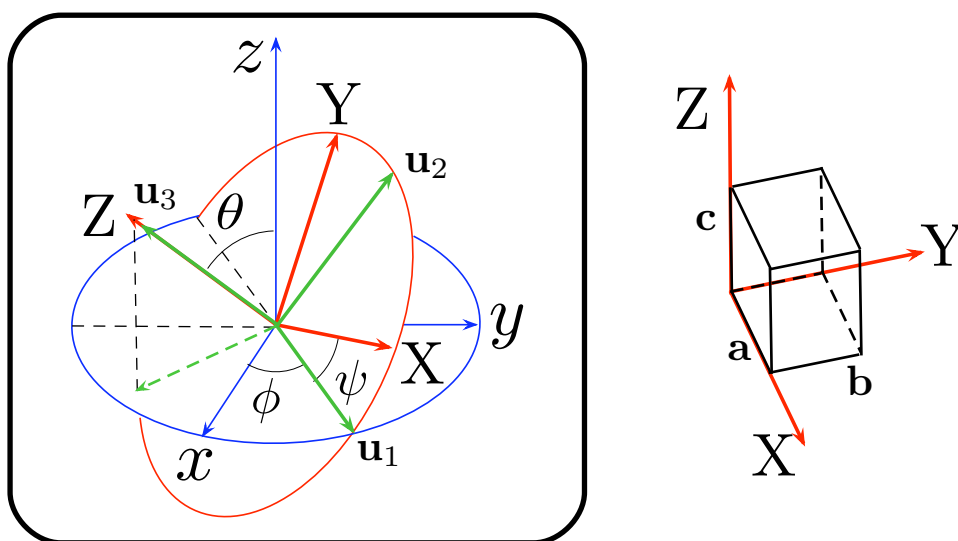


FIGURE A.1 – Cristal de KTP dans sa propre référence (XYZ) , et dans la référence (xyz) du laboratoire. $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$ est le triplet intermédiaire.

Avec ces notations, les indices de réfraction du KTP sont donnés par :

$$\begin{array}{llll} n_X = 1,7377 & n_Y = 1,7453 & n_Z = 1,8297 & \text{à } 1000 \text{ nm et} \\ n_X = 1,7780 & n_Y = 1,7886 & n_Z = 1,8887 & \text{à } 500 \text{ nm} \end{array}$$

Et la polarisabilité non-linéaire \mathbf{P} s'écrit dans le référentiel du cristal :

$$P_I = \sum_{J,K} \chi_{IJK} \cdot E_J E_K \quad (\text{A.1})$$

avec I,J,K remplaçant X,Y ou Z.

Dans la référence (68), les coefficients sont donnés sous forme d'une contraction d'indice : $E_J E_K = E_L^2$, l'expression de P devient alors $P_I = \sum_L \chi_{IL} E_L^2$, prenant comme notation $I = 1,2,3$ remplaçant X,Y,Z ; $L = 1,2,3,4,5,6$ remplaçant XX, YY, ZZ, YZ=ZY, XZ=ZX, XY=YX respectivement. La susceptibilité d'ordre 2 : $d_{IJK}^{(2)} = \frac{1}{2} \chi_{IJK}^{(2)}$ se représente sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Avec $d_{15} = 1,9$; $d_{24} = 3,6$; $d_{31} = 2,5$; $d_{32} = 4,4$; $d_{33} = 16,9$; et tous les autres coefficients sont nulls.

Ces coefficients de d peuvent être exprimés dans la référence (XYZ) : $d_{XZX} = d_{XZX} = 1,9$; $d_{YZY} = d_{YZY} = 3,6$; $d_{ZXX} = 2,5$; $d_{ZYY} = 4,4$; $d_{ZZZ} = 16,9$; tous les coefficients sont nulls.

A.2 Changement de référence pour le tenseur non-linéaire du KTP

La susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ était exprimée dans le système de coordonnées (XYZ) propre aux cristal de KTP. Nous allons dans cette partie exprimer ce tenseur de susceptibilité dans le système de coordonnées (xyz) du laboratoire à l'aide de la projection du triplet unitaire ($\mathbf{u}_X, \mathbf{u}_Y, \mathbf{u}_Z$) sur le triplet unitaire ($\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z$) du laboratoire. Pour cela on utilise un triplet intermédiaire ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$) (figure)

Le triplet ($\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3$) est exprimé à travers ($\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z$) par :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= \mathbf{u}_x \cos \phi + \mathbf{u}_y \sin \phi \\ \mathbf{u}_3 &= \mathbf{u}_x \sin \theta \sin \phi - \mathbf{u}_y \sin \theta \cos \phi + \mathbf{u}_z \cos \theta \\ \mathbf{u}_2 &= \mathbf{u}_3 \times \mathbf{u}_1 = -\mathbf{u}_x \cos \theta \sin \phi + \mathbf{u}_y \cos \theta \cos \phi + \mathbf{u}_z \sin \theta \end{aligned}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\cos \theta \sin \phi & \cos \theta \cos \phi & \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{u}_y \\ \mathbf{u}_z \end{pmatrix}$$

et le triplet $(\mathbf{u}_X, \mathbf{u}_Y, \mathbf{u}_Z)$ est exprimé à travers $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3)$ par une rotation simple :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_X \\ \mathbf{u}_Y \\ \mathbf{u}_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{u}_3 \end{pmatrix}$$

La matrice de projection total M du triplet $(\mathbf{u}_X, \mathbf{u}_Y, \mathbf{u}_Z)$ sur le triplet $(\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z)$ est simplement la multiplication de ces deux matrices. Les composantes de cette matrice de projection sont données par :

$$\begin{aligned} \cos(X, x) &= \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi \\ \cos(X, y) &= \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi \\ \cos(X, z) &= \sin \psi \sin \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos(Y, x) &= -\sin \psi \cos \phi - \cos \psi \cos \theta \sin \phi \\ \cos(Y, y) &= -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi \\ \cos(Y, z) &= \cos \psi \sin \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos(Z, x) &= \sin \phi \sin \theta \\ \cos(Z, y) &= -\cos \phi \sin \theta \\ \cos(Z, z) &= \cos \theta \end{aligned}$$

Le tenseur de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ dans coordonnées (xyz) s'écrit par la formule classique de changement de repère :

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

On obtient finalement l'expression de la polarisabilité non-linéaire dans la référence du laboratoire :

$$P_i = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$$

Il est à noter que nous avons utilisé la convention Z-X-Z pour les angles d'Euler. Par conséquence, la matrice de projection obtenue est différente de celle de la thèse de Véronique Le Flo'h, qui utilise la convention Z-Y-Z. Pour retrouver la matrice de projection dans la convention Z-Y-Z à partir de notre convention Z-X-Z, il suffit de remplacer dans la matrice de projection obtenue : $X \mapsto Y$; $Y \mapsto -X$ et $\phi \mapsto \phi + \pi/2$.

La matrice de projection dans la convention Z-Y-Z s'écrit alors, en remarquant $\cos(-X, x) = -\cos(X, x)$:

$$\begin{aligned}\cos(X, x) &= -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi \\ \cos(X, y) &= \sin \psi \cos \phi + \cos \psi \cos \theta \sin \phi \\ \cos(X, z) &= -\cos \psi \sin \theta\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\cos(Y, x) &= -\cos \psi \sin \phi - \sin \psi \cos \theta \cos \phi \\ \cos(Y, y) &= \cos \psi \sin \phi - \sin \psi \cos \theta \sin \phi \\ \cos(Y, z) &= \sin \psi \sin \theta\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\cos(Z, x) &= \cos \phi \sin \theta \\ \cos(Z, y) &= \sin \phi \sin \theta \\ \cos(Z, z) &= \cos \theta\end{aligned}$$

Annexe B

Diffusion nonlinéaire d'une nanoparticule de KTP

Le but de cette annexe est de calculer la diffusion non-linéaire d'une particule de KTP en utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans et en particulier d'estimer la taille à partir de laquelle le rayonnement de la nanoparticule ne peut plus être considéré comme dipolaire. Nous suivons étape par étape le calcul pour la diffusion linéaire décrit dans le livre de Bohren et Huffman, et ensuite utiliser le même principe pour le rayonnement de seconde harmonique .

Cadre du calcul

On éclaire une particule arbitraire avec une onde plane incident dont la direction de propagation est noté \mathbf{e}_z . La direction selon laquelle on veut regarder la diffusion \mathbf{e}_r et \mathbf{e}_z forme le plan de diffusion. On peut alors décomposer la polarisation incidente en 2 composantes orthogonales : $\mathbf{E}_i = E_{\parallel i} \mathbf{e}_{\parallel i} + E_{\perp i} \mathbf{e}_{\perp i}$ avec $\mathbf{e}_{\parallel i}$ dans le plan de diffusion et $\mathbf{e}_{\perp i}$ perpendiculaire à ce plan. $\mathbf{e}_{\parallel i}$, $\mathbf{e}_{\perp i}$ sont dans le plan xOy .

Le faisceau incident est monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide ; n est l'indice de réfraction du milieu entouré la particule diffusante. Le vecteur d'onde est alors $k = n \frac{2\pi}{\lambda}$

Le champ diffusé \mathbf{E}_s par la particule au champ lointain est transverse. Il peut être décomposé en $\mathbf{E}_s = E_{\parallel s} \mathbf{e}_{\parallel s} + E_{\perp s} \mathbf{e}_{\perp s}$ avec $\mathbf{e}_{\parallel s} = \mathbf{e}_\theta$, $\mathbf{e}_{\perp s} = -\mathbf{e}_\phi$ et $\mathbf{e}_{\perp s} \times \mathbf{e}_{\parallel s} = \mathbf{e}_r$. Ce champ est relié au champ incident par les matrices de diffusion en amplitude S_j qui sont des fonctions des angles θ et ϕ) par l'expression :

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{\exp[ik(r-z)]}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

avec $E_{\parallel i} = E_{\parallel 0} \exp(ikz)$; $E_{\perp i} = iE_{\perp 0} \exp(ikz)$ et $E_{\parallel 0}$, $E_{\perp 0}$ les champs à l'origine.

Nous utiliserons ensuite ce calcul pour les nanocristaux de KTP en utilisant quelque approximations :

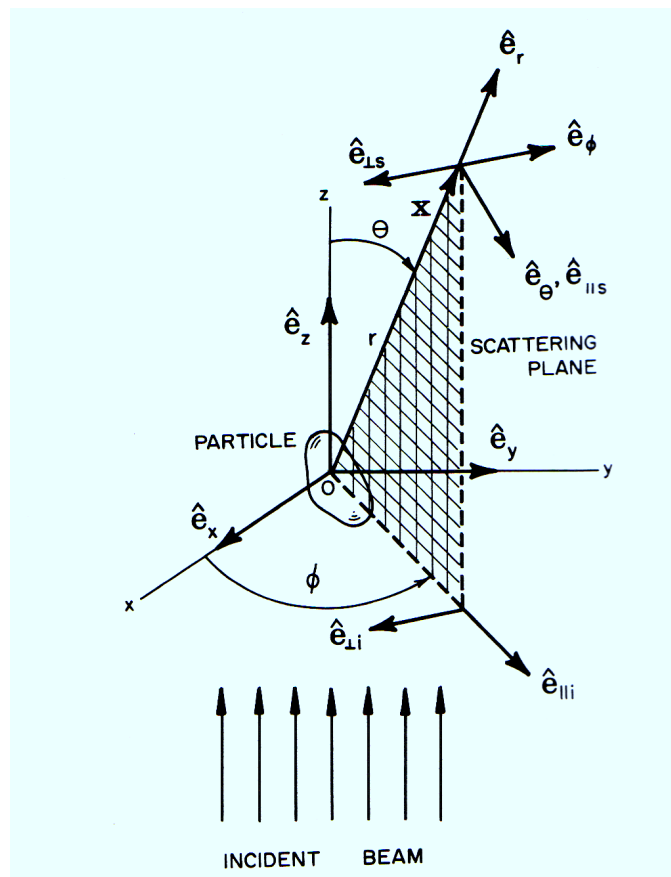


FIGURE B.1 – Schéma représentant la diffusion linéaire

- Nous supposons que les particules de KTP sont de forme sphérique.
- Les nanoparticules de KTP ont un indice de réfraction moyenne de 1,8 et sont entourées de polymère avec un indice de réfraction d'environ 1,5. La taille typique des particules est plus petite que 100 nm. On a donc $|m - 1| \approx 0,2$ et $kd|m - 1| \approx 2\pi/\lambda nd|m - 1| \approx 0,18$ avec $\lambda = 500, d = 50nm$ et $0,09$ avec $\lambda = 1000, d = 50nm$. Ces conditions de faible contraste d'indice de réfraction et faible variation de phase dans la particule justifie l'utilisation d'approximation de Rayleigh-Gans.

Application pour la diffusion linéaire

On divise la nanoparticule de KTP en plusieurs éléments de volume δv . La position de chaque élément de volume est donnée par un vecteur \mathbf{R} . Le champ diffusé par chacun de ces éléments de volume dans son repère propre $x'y'z'$ s'écrit selon l'équation (1) :

$$\begin{bmatrix} \delta E_{\parallel s} \\ \delta E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{\exp[ik(r' - z')]}{-ikr'} \delta v \begin{bmatrix} s_2 & 0 \\ 0 & s_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E'_{\parallel i} \\ E'_{\perp i} \end{bmatrix}$$

avec $E'_{\parallel i} = E'_{\parallel 0} \exp(ikz')$ et $E'_{\perp i} = E'_{\perp 0} \exp(ikz')$ expression des ondes planes incidentes. Dans le repère fixe xyz , ces champs s'écrivent $E'_{\parallel 0} = E_{\parallel 0} \exp(ikRe_z)$ et $E'_{\perp 0} = E_{\perp 0} \exp(ikRe_z)$.

Cette expression peut être réécrite en utilisant l'approximation en champ lointain

$$\begin{bmatrix} \delta E_{\parallel s} \\ \delta E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{\exp(ik(r - z))}{-ikr} \delta v \exp(i\delta) \begin{bmatrix} s_2 & 0 \\ 0 & s_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (\text{B.2})$$

avec $E_{\parallel i} = E_{\parallel 0} \exp(ikz)$ et $E_{\perp i} = E_{\perp 0} \exp(ikz)$ et $\delta = k\mathbf{R}(\mathbf{e}_z - \mathbf{e}_r)$.

Le champ total diffusé par la particule est obtenu en faisant une intégration sur tout le volume de la particule :

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{bmatrix} = \frac{\exp(ik(r - z))}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{bmatrix} \quad (\text{B.3})$$

avec $S_1 = -\frac{ik^3}{2\pi}(m - 1)vf(\theta, \phi)$ et $S_2 = -\frac{ik^3}{2\pi}(m - 1)vf(\theta, \phi) \cos \theta$.

Le terme $f(\theta, \phi) = \frac{1}{v} \int \exp(i\delta) dv$ est la définition du facteur de forme de la diffusion en amplitude, qui est en fait l'expression de l'interférence entre le champ diffusé par tous les éléments de volume de la particule.

Après une intégration sur la particule sphérique, on obtient : $f = 3/u^3(\sin u - u \cos u)$ avec $u = 2ka \sin \frac{\theta}{2}$

Application pour la diffusion non-linéaire

Nous considérons dans cette partie la diffusion à la fréquence de seconde harmonique d'une onde plane par une particule non-linéaire de KTP. De la même façon que la

partie précédente, on peut décomposer la particule en plusieurs éléments de volume δv , chaque élément de volume étant un dipole non-linéaire induit, qui n'ont pas nécessairement de même polarisation que l'onde incidente. Le signal GSH diffusé par chaque élément de volume est donnée par :

$$\begin{bmatrix} \delta E_x^{2\omega} \\ \delta E_y^{2\omega} \\ \delta E_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \frac{\exp(ik^{2\omega}r')}{-ik^{2\omega}r'} \delta v s \begin{bmatrix} E'_x E'_x \\ E'_y E'_y \\ E'_z E'_z \\ E'_y E'_z \\ E'_z E'_x \\ E'_x E'_y \end{bmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Cette équation devient, en utilisant l'approximation en champ lointain et un changement de repère similaire à ce de la partie précédente :

$$\begin{bmatrix} \delta E_x^{2\omega} \\ \delta E_y^{2\omega} \\ \delta E_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \frac{\exp(ik^{2\omega}r - 2kz)}{-ik^{2\omega}r} \delta v \exp i\delta s \begin{bmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ E_y E_z \\ E_z E_x \\ E_x E_y \end{bmatrix} \quad (\text{B.5})$$

avec $\delta = 2k\mathbf{Re}_z - k^{2\omega}\mathbf{Re}_r$

La matrice de diffusion s est la même pour chaque élément de volume δv . Elle dépend de l'orientation cristalline du KTP et est l'objet du calcul du diagramme de rayonnement. Nous nous intéressons ici au terme d'interférence $f(\theta, \phi)$ obtenu en intégrant $\exp(i\delta)$ sur tout le volume de la particule.

De la même façon que dans la partie précédente, on considère que la particule de KTP est de forme sphérique.

Nous considérons ensuite que l'indice de réfraction du KTP à fréquence fondamentale et second harmonique peuvent être assimilés. Dans ce cas on a $k^{2\omega} = 2k$, ce qui dans le calcul revient à dire que la particule est légèrement ellipsoïde dans la direction z .

On répète alors exactement le même calcul pour le facteur de forme, qui cette fois nous donne : $f = 3/u^3(\sin u - u \cos u)$ avec $u = 4ka \sin \frac{\theta}{2}$. La variation du facteur de forme f en fonction de l'angle θ est tracée sur la figure 2 pour plusieurs diamètres de particules. En particulier, cette figure montre que pour les particules de diamètre plus petit que 100 nm, la distribution angulaire de l'intensité de la diffusion est assez homogène dans l'angle de collection de l'objectif de microscope.

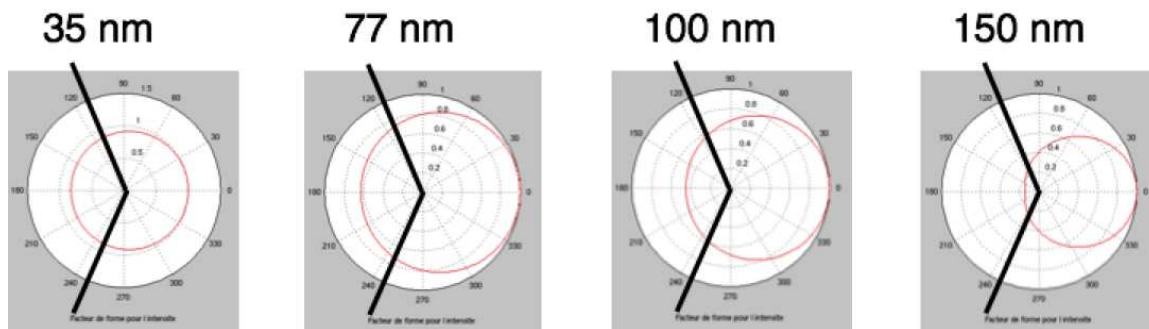


FIGURE B.2 – *Facteur de forme de l'intensité de diffusion tracé en coordonnées polaires. Les lignes noir représente l'angle de collection de l'objectif de microscope. On observe une variation sensible de ce facteur dans l'ange de collection de l'objectif avec des diamètres dépassant 100 nm*

Annexe C

Sensibilité de la détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH

Le but de cette annexe est de détailler les éléments techniques pour l'estimation de la sensibilité au nombre de photons de la détection cohérente homodyne équilibrée utilisé dans le Chapitre III.

Signaux de sortie du photodétecteur équilibré

On désigne par *SIGNAL* et *REF* les signaux associés aux deux photodiodes d'un photodétecteur équilibré (modèle Nirvana). Le signal de sortie du Nirvana en mode Linéaire, Auto-Balancé $\times 1$ et en AC, c'est-à-dire $f > f_c$, vaut :

$$\Delta S_{AC} = 100 \times R \times [P_{SIGNAL} - g \times P_{REF}] \quad (C.1)$$

R est la réponse du détecteur en A/W et vaut autour de 500 nm $R \approx 0,25 A/W$. On a donc :

$$\Delta S_{AC} \approx 25 \times [P_{SIGNAL} - g \times P_{REF}] \quad (C.2)$$

Dans cette équation, ΔS_{AC} a Volts comme unité et P_{SIGNAL} a mW comme unité.

En mode balancé, en DC, le signal de sortie du Nirvana vaut :

$$\Delta S_{DC} = 20 \times R \times [P_{SIGNAL} - P_{REF}] \quad (C.3)$$

Vérification :

On attend, pour $R \approx 0,25 A/W$, $P_{SIGNAL} = 1,0 mW$, $P_{REF} = 0 mW$, $\Delta S_{DC} = 5 V$.

10 Annexe C. Sensibilité de la détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH

On mesure à 2ω : $P_{SIG} = 1,4mW$ pour un signal DC en sortie de $\Delta S_{DC} = 7V$ soit $5\frac{V}{mW}$. Une vérification ultérieure donne : $\frac{\Delta S}{\Delta P} = \eta = 4,65\frac{V}{mW}$.

Autre vérification :

On a aussi vérifié qu'il y a bien un facteur ≈ 5 entre l'amplitude de franges observées en AC ($f_{PZT} = 167$ Hz, i.e. $f_{franges}^{2\omega} \approx 4400$ Hz) et l'amplitude de franges observées en quasi-DC ($f_{PZT} = 0,1$ Hz i.e. $f_{franges}^{2\omega} \approx 2,6$ Hz). Il faut observer les franges directement à la sortie du Nirvana pour ne pas filtrer fréquemment les franges. Il faudrait tracer une courbe complète.

En mode Autobalancé $\times 10$, en AC, le signal en sortie du Nirvana vaut :

$$\Delta S_{AC}^{\times 10} = 1000 \times R \times [P_{SIGNAL} - g \times P_{REF}] \quad (C.4)$$

Facteur $\times 10$ vérifié de nombreuses fois.

Expression du signal détecté dans le cas idéal

On désigne par LO et sig ce qui se rapporte resp. à l'oscillateur local et au signal issu du microscope. Idéalement les puissances dans les deux voies du cube de recombinaison sont :

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} |E_{LO} \pm E_{sig} \exp(i\phi)|^2 \quad (C.5)$$

où $E_{LO} = \sqrt{P_{LO}}$ et $E_{sig} = \sqrt{P_{sig}}$ et ϕ est le déphasage variable entre les deux voies de l'interféromètre. On a :

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} |E_{LO}|^2 + \frac{1}{2} |E_{sig}|^2 \pm E_{LO} E_{sig} \cos(\phi) \quad (C.6)$$

Pour tenir compte du recouvrement imparfait des deux modes LO et signal (spatial, temporel, en polarisation), on introduit un facteur de visibilité V :

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} |E_{LO}|^2 + \frac{1}{2} |E_{sig}|^2 \pm V E_{LO} E_{sig} \cos(\phi) \quad (C.7)$$

Les signaux directs des deux photodiodes de la détection balancée (incluant le rendement quantique des détecteurs η , la transmission du filtre dichroïque devant chaque détecteurs ($BG18$) T et la résistance de charge R_{ch} d'un transimpédance) valent :

$$S_{\pm} = R_{ch} \times \eta \times T \times P_{\pm} \approx R_{ch} \times \eta \times T \times P_{\pm} \quad (C.8)$$

Annexe C. Sensibilité de la détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH05

Signal différentiel :

$$\Delta S = S_+ - S_- = R_{ch} \times \eta \times T \times 2V E_{LO} E_{sig} \cos(\phi) \quad (C.9)$$

Amplitude pic-à-pic maximale $\cos(\phi) = 1$:

$$\Delta S_{max} = 2R_{ch} \times \eta \times T \times V E_{LO} E_{sig} = R_{ch} \times \eta \times T \times 2V \sqrt{P_{LO}} \sqrt{P_{sig}} \quad (C.10)$$

Gain électronique éventuel dans un second étage d'amplification tension/tension :

$$\Delta S_{max}^{mes} = G \times R_{ch} \times \eta \times T \times 2V \sqrt{P_{LO}} \sqrt{P_{sig}} \quad (C.11)$$

Mesure dans le cas réel

La séparation des deux voies n'est pas 50/50. Avec l'oscillateur local seul, on mesure : $P_{SIGNAL} = 1,0mW$ et $P_{REF} = 1,3mW$.

(Remarque : normalement le Nirvana fonctionne au mieux avec 2 fois plus de puissance sur le détecteur *REF* que sur le détecteur *SIGNAL*). On pose :

$$P_{SIGNAL} = P_{SIGNAL0} + \Delta P_{SIGNAL} \quad (C.12)$$

et

$$P_{REF} = P_{REF0} + \Delta P_{REF} \quad (C.13)$$

Comme le gain g interne du Nirvana pour passer en mode auto-équilibré est reporté sur la photodiode de référence, on a en mode auto-équilibré, $P_{SIGNAL0} - g \times P_{REF0} = 0$ et :

$$\Delta S_{AC} = 25 (\Delta P_{SIGNAL} - g \times \Delta P_{REF}) \approx 25 \times 2 \times \Delta P_{SIGNAL} = 50 \times \Delta P_{SIGNAL} \quad (C.14)$$

D'après les équations de la détection homodyne balancée, on a :

$$\Delta P_{SIGNAL} = T \times V \sqrt{P_{LO} \times P_{sig}} \cos \phi \quad (C.15)$$

Donc au maximum :

$$\Delta P_{\text{SIGNAL}} = T \times V \sqrt{P_{\text{LO}} \times P_{\text{sig}}} \quad (\text{C.16})$$

et le signal du Nirvana vaut donc :

$$\Delta S_{\text{AC}} \approx 50 \times T \times V \sqrt{P_{\text{LO}} \times P_{\text{sig}}} \quad (\text{C.17})$$

Mesuré : $T = 0,77$.

Mesures du facteur de visibilité

La puissance de l'oscillateur local est équivalente à $P_{\text{LO}} = \frac{1}{0,77} (1,0 + 1,3/g) = 2,6$ mW.

et ceci au maximum (optimisation sur les franges à 2ω au détriment des franges à ω , de la lentille de mode-matching, de la baïonette sur le faisceau signal, du cristal de BBO, du filtre fréquentiel sur le Nirvana (réglé à 80) de la fréquence de modulation du *PZT* de l'ordre de 167 Hz). Remarque : curieusement, si le filtre vert (*BG18*) n'est pas sur la photodiode *REF*, les franges diminuent d'un facteur ≈ 2 ...

On aurait donc au maximum :

Remarque : Visibilité avec le cristal macroscopique de KTP.

Pour $P_{\text{inc}} = 20$ mW, on voit un faible faisceau émis, dont la puissance mesurée directement est de $0,02 \pm 0,005$ nW. C'est le dernier digit du puissance-mètre... Si on y croît, on s'attendrait à avoir :

$$\Delta P_{\text{SIGNAL}} = V \sqrt{2,6 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-11}} = V \times 2,3 \times 10^{-7} \text{W} \quad (\text{C.18})$$

soit :

$$\Delta P_{\text{SIGNAL}} = V \sqrt{2,6 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-11}} = V \times 2,3 \times 10^{-4} \text{mW} \quad (\text{C.19})$$

D'où :

$$\Delta S_{\text{AC}} \approx 50 \times T \times \Delta P_{\text{SIGNAL}} = 50 \times V \times 0,77 \times 2,3 \times 10^{-4} \approx V \times 8,8 \times 10^{-3} (V) \quad (\text{C.20})$$

Annexe C. Sensibilité de la détection cohérente homodyne équilibrée de la GSH07

Expérimentalement, on observe, avec un gain électronique de 1000 ($\times 10$ du Nirvana, et $\times 100$ dur filtre sélectif), des franges d'amplitude 850 mV. Ramené au signal direct sans amplification (Autobalancé ($\times 1$)), ça donne : $8,5 \times 10^{-4}$ V.

La visibilité avec le KTP est donc estimé à : $V = 9,6 \times 10^{-2} \approx 0,1$.

Donc pour le nombre de photons déduits des franges $N_{franges}$ et reporté à ce qui arrive sur le cube de recombinaison N_{emis} , on aurait :

$$N_{franges} = V^2 \times N_{emis} = 0,01 \times N_{emis} \quad (C.21)$$

Estimation du nombre minimal de photons détectés

Généralement, on va utiliser le maximum d'amplification électronique possible pour mesurer l'amplitude des franges associée à la GSH du KTP où des nano-KTPs.

Par rapport au signal direct en mode balancé du Nirvana, on va donc se mettre en mode auto-équilibré $\times 10$, plus un facteur d'amplification de 100 de l'amplificateur sélectif (facteurs vérifiés par le passé).

$$\Delta S_{AC}^{amplifie} \approx 1000 \times 50 \times T \times V \sqrt{P_{LO} \times P_{sig}} \quad (C.22)$$

soit :

$$\Delta S_{AC}^{amplifie} \approx 38500 \times V \sqrt{P_{LO} \times P_{sig}} \quad (C.23)$$

Donc :

$$\Delta S_{AC}^{amplifie^2} \approx 1,48 \times 10^9 V^2 P_{LO}(mW) \times P_{sig}(mW) \quad (C.24)$$

où les puissances sont exprimées en mW. Si les puissances sont exprimées en W, ça donne :

$$\Delta S_{AC}^{amplifie^2} \approx 1,48 \times 10^{15} V^2 P_{LO}(W) \times P_{sig}(W) \quad (C.25)$$

soit encore

$$P_{sig}(W) = \frac{\Delta S_{AC}^{amplifie^2}}{1,48 \times 10^{15} V^2 P_{LO}(W)} \quad (C.26)$$

Finalement :

$$N^{(2\omega)}(ph/s) = \frac{P_{sig}\lambda^{(2\omega)}}{hc} \quad (C.27)$$

Avec $\lambda^{(2\omega)} = 500 \times 10^{-9}$ m, on a :

$$N^{(2\omega)}(ph/s) = 2,52 \times 10^{18} P_{sig} \quad (C.28)$$

Exemple : si $V = 1$, $P_{LO} = 2.010^{-3}W$, $S_{AC}^{amplifie} = 10^{-3}(V)$ (limite pour l'oscilloscope), alors :

$$P_{sig}(W) = \frac{10^{-32}}{1,48 \times 10^{15} 2.010^{-3}} \approx 3,4 \times 10^{-19} \quad (C.29)$$

et

$$N_{franges}^{(2\omega)}(ph/s) = 0,85(ph/s) \quad (C.30)$$

Hyptothèse basse, on a la visibilité mesurée avec le KTP, i.e., $V = 0,1$.

Il n'y a que le rapport entre $N_{franges}$ et N_{emis} qui change :

Pour $P_{LO} = 2.010^{-3}W$, $S_{AC}^{amplifie} = 10^{-3}(V)$ (limite pour l'oscilloscope) :

$$N_{emis}^{(2\omega)}(ph/s) = \frac{0,85}{0,01}(ph/s) \approx 85(ph/s) \quad (C.31)$$

Pour n mV détectés à l'oscilloscope on aura :

$$N_{emis}^{(2\omega)}(ph/s) = 85 \times n^2(ph/s) \quad (C.32)$$

Avec KTP croisé et en diminuant la puissance fondamentale incidente sur le cristal, on a détecté des franges d'amplitude crête-crête minimale : 4,6 mV :

$$N_{emis}^{(2\omega)}(ph/s) = 85 \times n^2(ph/s) = 1800(ph/s) \quad (C.33)$$

On a calculé un écart-type σ de 1,4 mV, équivalent à : $\Delta N_{emis}^{(2\omega)} = 167(ph/s)$.

Annexe D

Théorème de réciprocité et son application à la GSH

Dans la première partie de cet annexe, nous allons rappeler la dérivation du théorème de réciprocité à partir des équations de Maxwell (44; 34). Ensuite, dans la deuxième partie, nous allons détailler explicitement l'application de ce théorème pour la génération de seconde harmonique assistée par un réseau métallique.

D.1 Théorème de réciprocité

Nous considérons dans la première situation un milieu diffusant D de dimensions finies, décrit par les tenseurs constitutifs dans le domaine fréquentiel $\overleftarrow{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\overleftarrow{\mu}(\mathbf{r}, \omega)$, et un volume source V_1 avec une densité de courant $\mathbf{J}_1(\mathbf{r})$ qui rayonne à une fréquence ω . On appelle $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$ et $\mathbf{H}_1(\mathbf{r})$ les champs créés par la source V_1 avec la présence de D .

Dans la situation 2, complètement indépendante, nous considérons le même milieu diffusant D et un volume source V_2 avec une densité de courant $\mathbf{J}_2(\mathbf{r})$ à la même fréquence ω . On appelle $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$ et $\mathbf{H}_2(\mathbf{r})$ les champs créés par cette source avec la présence de D .

Les champs $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ dans chaque situation satisfont les équations de Maxwell, c'est-à-dire, avec $k = 1, 2$:

$$\nabla \times \mathbf{E}_k = i\omega \mathbf{B}_k \tag{D.1}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_k = \mathbf{J}_k - i\omega \mathbf{D}_k \tag{D.2}$$

ainsi que les relations constitutives :

$$\mathbf{D}_k(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \quad (\text{D.3})$$

$$\mathbf{B}_k(\mathbf{r}) = \mu_0 \overleftrightarrow{\mu}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{H}_k(\mathbf{r}) \quad (\text{D.4})$$

Nous faisons un produit scalaire par la gauche de l'équation (D.1) par \mathbf{H}_2 pour $k = 1$ et par \mathbf{H}_1 pour $k = 2$. Ensuite nous faisons un produit scalaire par la gauche de l'équation (D.2) par $-\mathbf{E}_2$ pour $k = 1$ et par $-\mathbf{E}_1$ pour $k = 2$. La somme de ces équations donne :

$$\begin{aligned} & (\mathbf{H}_2 \cdot \nabla \times \mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 \cdot \nabla \times \mathbf{H}_2) + (\mathbf{E}_2 \cdot \nabla \times \mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_1 \cdot \nabla \times \mathbf{E}_2) \\ & = i\omega(\mathbf{H}_2 \cdot \mathbf{B}_1 - \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{B}_2) - i\omega(\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{D}_1 - \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{D}_2) + \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

La partie gauche de l'équation (D.5) peut être réécrite sous la forme $\nabla \cdot (\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1)$. Les tenseurs $\overleftrightarrow{\mu}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\overleftrightarrow{\epsilon}(\mathbf{r}, \omega)$ étant symétriques, les deux premiers termes de la partie droite de l'équation (5) s'annulent. On obtient donc, pour chaque point \mathbf{r} :

$$\nabla \cdot (\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1) = \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{E}_2 - \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{E}_1 \quad (\text{D.6})$$

On considère maintenant le cas d'une distribution de sources et un milieu diffusant D limité à un volume V fini, et il n'y a pas de sources à l'extérieur de ce volume. On peut alors obtenir une formulation différente du théorème de réciprocité.

L'intégrale de la partie à gauche de cette équation sur tout l'espace se transforme en une intégrale de surface sur une sphère dont le rayon tend vers infini, selon le théorème de divergence. Le milieu diffusant et les volumes sources étant de dimensions finies, l'expression asymptotique de champs \mathbf{E} et \mathbf{H} pour $kr \rightarrow \infty$ dans la direction donnée par le vecteur $\mathbf{k} = (\mathbf{K}, \gamma)$ s'écrivent :

$$\mathbf{E}_k(kr \rightarrow \infty) = 2i\pi\gamma(\mathbf{K})\mathbf{e}_k(\mathbf{K})\frac{\exp(ikr)}{r}, \quad (\text{D.7})$$

$$\mathbf{H}_k(kr \rightarrow \infty) = 2i\pi\gamma(\mathbf{K})\mathbf{h}_k(\mathbf{K})\frac{\exp(ikr)}{r}, \quad (\text{D.8})$$

avec $\mathbf{e}_k(\mathbf{K})$ et $\mathbf{h}_k(\mathbf{K})$ les composantes de champs dans la direction \mathbf{k} . A partir des équations de Maxwell, nous avons en plus :

$$\omega\mu_0\mathbf{h}_k(\mathbf{K}) = \mathbf{k} \times \mathbf{e}_k(\mathbf{K}) \quad (\text{D.9})$$

On montre à partir des équations (7), (8) et (9) que $(\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1) \propto (\mathbf{e}_1 \times \mathbf{k} \times \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_2 \times \mathbf{k} \times \mathbf{e}_1)$, qui s'annule à chaque point dans le champ lointain. L'intégrale sur tout l'espace de l'équation (6) nous donne finalement l'expression du théorème de réciprocité :

$$\int_{V_1} \mathbf{J}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{V_2} \mathbf{J}_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{D.10})$$

Dans le cas où V_k sont des points sources, les densités de courant sont données par :

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{r}) = -i\omega \mathbf{p}_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (\text{D.11})$$

qui, après introduction à l'équation (10) nous donne :

$$\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_1) = \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r}_2) \quad (\text{D.12})$$

Notons que si on applique (D.6) à un volume vide de sources, on va obtenir :

$$\int_{\Sigma} (\mathbf{E}_1 \times \mathbf{H}_2 - \mathbf{E}_2 \times \mathbf{H}_1) d\sigma = 0 \quad (\text{D.13})$$

D.2 Théorème de réciprocité appliqué à un réseau

L'utilité du théorème de réciprocité (D.10) dans notre cas est de pouvoir calculer le rayonnement $\mathbf{E}_{2\omega}$ à partir d'une distribution de courant oscillant à la fréquence de seconde harmonique dans le matériau, préalablement créée par l'excitation. Le théorème de réciprocité (D.10) tel qu'il a été dérivé n'est applicable que quand la source et le milieu diffusant sont de dimensions finies. Or, dans le cas d'un calcul de la diffraction par un réseau métallique (par un code numérique de type RCWA par exemple), le réseau est supposé de dimension infinie, cela n'est *a priori* pas compatible. Le calcul dans la suite montre que nous pouvons néanmoins appliquer le théorème de réciprocité dans le cas d'un réseau réaliste (chapitre 4).

Posons un dipôle imaginaire \mathbf{p}_0 rayonnant à la fréquence 2ω à une position \mathbf{r}_0 au dessus du réseau. Le champ rayonné par ce dipôle sans présence du réseau à une position \mathbf{r} est appelé $\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{r})$.

Ce champ $\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{r})$ peut être décomposé par transformation de Fourier, que l'on peut écrire sous la forme d'une somme d'ondes planes : avec $\mathbf{k} = (\mathbf{K}, \gamma)$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{r}) &= \int \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} \mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)) \\ &= \int \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} [\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_0)] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \end{aligned}$$

En présence d'un réseau, chaque onde plane incidente $\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K})$ va être diffractée pour créer une distribution de champ, on symbolise cette transformation par un

opérateur “réseau” $\mathfrak{R}(\mathbf{r}, \mathbf{K})$ qui prend comme argument $\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K})$ de fréquence 2ω , ici implicite, et donne le champ à chaque position \mathbf{r} .

Le champ au voisinage du réseau est donné par conséquent par l’expression suivante, qui exprime la superposition linéaire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \int \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_0) \quad (\text{D.14})$$

On suppose que le réseau est de taille finie, mais beaucoup plus large que la distance entre lui même et le dipôle fictif. On peut alors utiliser la théorème de réciprocité sous la forme (D.10)

$$\int \mathbf{J}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_{aux}(\mathbf{r}') d^3(\mathbf{r}') = \int \mathbf{J}_{aux}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r}) \quad (\text{D.15})$$

avec $\mathbf{J}_{aux}(\mathbf{r})$ la distribution de courant associé au dipôle fictif et $\mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r})$ le champ créé par la distribution de courant $\mathbf{J}_{2\omega}(\mathbf{r}')$ à la position \mathbf{r} avec la présence du réseau.

Le dipôle fictif étant ponctuel à la position \mathbf{r}_0 et de fréquence 2ω , on a alors $\mathbf{J}_{aux}(\mathbf{r}) = -i \cdot 2\omega \cdot \mathbf{p}_0 \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$

Le terme à droite de l’équation (14) devient $-i \cdot 2\omega \cdot \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}_0)$ et on peut décomposer par Fourier :

$$-i \cdot 2\omega \cdot \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}_0) = -i \cdot 2\omega \cdot \mathbf{p}_0 \int \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}_0) \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} \quad (\text{D.16})$$

$$= -i \cdot 2\omega \cdot \int \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} \mathbf{p}_0 \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{K}) \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_0) \cdot \exp(i\gamma z_0) \quad (\text{D.17})$$

avec $\gamma = \sqrt{k_0^2 - \mathbf{K}^2}$, k_0 vecteur d’onde dans le milieu.

Notons que dans cette décomposition, le terme $k_z = \gamma$ prend le signe (+) car l’onde se propage du voisinage du réseau vers la position du dipôle fictif \mathbf{r}_0 , tandis que dans l’intégrale précédente $k_z = -\gamma$ car l’onde incidente se propage dans le sens (-).

Après réécriture de (14) on obtient :

$$\int d^3\mathbf{r}' \cdot \mathbf{J}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \cdot \mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K}) = -2i\omega \cdot \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(-\mathbf{K}) \quad (\text{D.18})$$

On peut expliciter $\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K})$ en écrivant l’expression du champ émis par un dipôle (40) :

$$\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{r}) = \frac{i}{2} \cdot \mu_0 \cdot (2\omega)^2 \cdot \int \frac{d^2\mathbf{K}}{(2\pi)^2} \cdot \frac{1}{\gamma} [\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] \mathbf{p}_0 \cdot \exp(i\mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)) \quad (\text{D.19})$$

où $\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}}\mathbf{X} = \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{X})$ est la notation dyadique d'un tenseur qui projette le vecteur \mathbf{X} sur le vecteur unitaire \mathbf{s} caractéristique de la polarisation s

Une identification avec la première intégrale nous donne

$$\mathbf{E}_{aux}^{inc}(\mathbf{K}) = \frac{i\mu_0(2\omega)^2}{2\gamma} [\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] \mathbf{p}_0 \quad (\text{D.20})$$

avec $\hat{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{K} \times \hat{\mathbf{z}}}{|\mathbf{K}|}$ et $\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}^- = -[\frac{\gamma\mathbf{K}}{|\mathbf{K}|} + |\mathbf{K}|\hat{\mathbf{z}}] \cdot \frac{1}{k_0}$

Nous obtenons finalement, en posant $\mathbf{p}_0 = p_0 \cdot \mathbf{u}$ avec \mathbf{u} unitaire :

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(-\mathbf{K}) = -\frac{\mu_0\omega}{\gamma} \int d^3\mathbf{r}' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \cdot [\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] \mathbf{u} \quad (\text{D.21})$$

En clair, avec $\mathbf{u} = \hat{\mathbf{s}}$ ou $\hat{\mathbf{p}}$:

$$\mathbf{E}_{2\omega,s}(-\mathbf{K}) = -\frac{\mu_0\omega}{\gamma} \int d^3\mathbf{r}' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \hat{\mathbf{s}}$$

$$\mathbf{E}_{2\omega,p}(-\mathbf{K}) = -\frac{\mu_0\omega}{\gamma} \int d^3\mathbf{r}' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\mathbf{r}') \cdot \mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) \hat{\mathbf{p}}^-$$

Remarque : Nous n'avons fait aucune approximation dans le développement jusqu'à ici. En effet, nous avons simplement décrit l'effet de la diffraction du réseau par l'opérateur symbolique $\mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K})$ et utilisé simplement le théorème de réciprocité.

Dans les conditions réelles d'expériences, les faisceaux sont toujours de tailles transverses finies, un réseau périodique n'est donc utilisé que sur une surface comparable à cette dimension. De plus, la longueur de cohérence du plasmon de surface sur un métal est finie, de l'ordre de dizaines de micromètres. Si les dimensions du réseau sont suffisamment grandes devant cette longueur, d'une centaine de fois par exemple, nous pouvons négliger l'effet de la dimension finie du réseau. Nous pouvons alors faire l'approximation de considérer que l'opérateur "réseau" est quasi-périodique, c'est à dire :

$\mathfrak{R}(\mathbf{r}', \mathbf{K}) = \mathfrak{R}(\rho', \mathbf{K}) \cdot \exp(i\mathbf{K} \cdot n a \mathbf{e}_x)$ avec $\mathbf{r}' = \rho' + n a \mathbf{e}_x$ et $|\rho'| < a$ (a est la période du réseau). Cela est intuitif car une onde plane (\mathbf{K}, γ) passé par un réseau va créer un champ identique à ρ' et $\mathbf{r}' = \rho' + n a \mathbf{e}_x$, à une phase $\Delta\phi = \mathbf{K} \cdot n a \mathbf{e}_x$ près.

$\mathbf{J}_{2\omega}$ est crée par une onde plane incidente de vecteur d'onde \mathbf{k}_ω^{inc} arrivant sur le réseau. Il doit être aussi quasi-périodique :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k^{2\omega}(\rho' + n a \mathbf{e}_x) &\propto \chi_{klm}^{(2)} E_{\omega l}(\rho' + n a \mathbf{e}_x) E_{\omega m}(\rho' + n a \mathbf{e}_x) \\ &\propto \chi_{klm}^{(2)} E_{\omega l}(\rho') E_{\omega m}(\rho') \cdot \exp(2i\mathbf{k}_\omega^{inc} \cdot n a \mathbf{e}_x) \\ &= \mathbf{J}_k^{2\omega}(\rho') \cdot \exp(2i\mathbf{k}_\omega^{inc} \cdot n a \mathbf{e}_x) \end{aligned}$$

On peut maintenant réécrire (D.20) :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(-\mathbf{K}) = & -\frac{\mu_0\omega}{\gamma} \int_0^d dz' \int_{-L}^L dy' \int_0^a dx' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\rho') \cdot \mathfrak{R}(\rho', \mathbf{K}) \cdot [\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] \mathbf{u} \\ & \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(2i\mathbf{k}_\omega^{inc} \cdot n a \mathbf{e}_x) \exp(i\mathbf{k} \cdot n a \mathbf{e}_x) \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

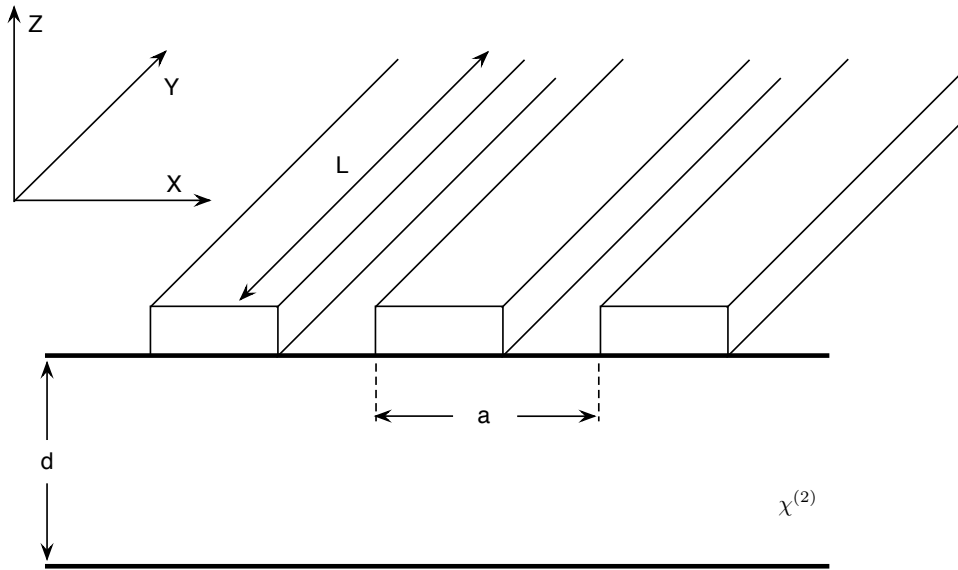


FIGURE D.1 – Schéma de dimensions du réseau

Un calcul de la somme discrète nous donne l'expression finale :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \mathbf{E}_{2\omega}(-\mathbf{K}) = & -\frac{\mu_0\omega}{\gamma} \cdot 2L \cdot \int_0^d dz' \int_{-L}^L dy' \int_0^a dx' \cdot \mathbf{j}_{2\omega}(\rho') \cdot \mathfrak{R}(\rho', \mathbf{K}) \cdot [\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{p}}] \mathbf{u} \\ & \cdot \frac{2\pi}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{k} \cdot n a \mathbf{e}_x + 2\mathbf{k}_\omega^{inc} \cdot n a \mathbf{e}_x - n \frac{2\pi}{a}) \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

avec $\rho' = (x', y', z')$ et d l'épaisseur du milieu non-linéaire.

Références

- [1] Radial polarization converter. *ArcOptix*.
- [2] L. Aigouy, Y. D. Wilde, and C. Frétigny. Les nouvelles microscopies. *Belin*, 2006.
- [3] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys Rev Lett*, 96 :113002, 2006.
- [4] J. Azoulay, A. Debarre, A. Richard, and P. Tchenio. Quenching and enhancement of single-molecule fluorescence under metallic and dielectric tips. *Europhys Lett*, 51(4) :374–380, 2000.
- [5] H. Benisty, R. Stanley, and M. Mayer. Method of source terms for dipole emission modification in modes of arbitrary planar structures. *JOSA A*, 15 :1192, 1998.
- [6] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science*, 313(5793) :1642–5, Sep 2006.
- [7] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11) :115433, Jan 2003.
- [8] S. Biswas, A. Pathak, and P. Pramanik. Synthesis of nanocrystalline ktiopo4 powder by chemical method. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 :1071–1076, 2007.
- [9] N. BLOEMBERGEN. Second harmonic reflected light. *Journal of Modern Optics*, 13 :311–322, 1966.
- [10] N. Bloembergen and P. Pershan. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, 128 :606, Jan 1962.
- [11] M. Böhmer and J. Enderlein. Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. *JOSA B*, 20 :554, 2003.
- [12] C. F. Bohren and D. R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. *Wiley Science*, 1983.
- [13] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. L. Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J. P. Wolf. Polar fe (io 3) 3 nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. *Appl Phys B*, 87 :399–403, 2007.
- [14] A. Bouhelier, M. R. Beversluis, A. Hartschuh, and L. Novotny. Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement. *Phys Rev Lett*, 90 :013903, 2003.

-
- [15] B. Boulanger, M. M. Fejer, R. Blachman, and P. F. Bordui. Study of ktiopo 4 gray-tracking at 1064, 532, and 355 nm. *Appl Phys Lett*, 65 :2401, 1994.
- [16] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. 2003.
- [17] S. Brasselet, V. L. Floc'h, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, and A. Ibanez. In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy. *Phys Rev Lett*, 92 :207401, 2004.
- [18] X. Brokmann. Propriétés de fluorescence de nanocristaux de cdse individuels. *These*, Dec 2004.
- [19] X. Brokmann, M. Ehrensperger, J.-P. Hermier, A. Triller, and M. Dahan. Orientational imaging and tracking of single cdse nanocrystals by defocused microscopy. *Chem Phys Lett*, 406 :210–214, 2005.
- [20] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385) :2013–2016, 1998.
- [21] N. Chateau and J. Hugonin. Algorithm for the rigorous coupled-wave analysis of grating diffraction. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11 :1321, 1994.
- [22] J. Chen, S. Machida, and Y. Yamamoto. Simultaneous measurement of amplitude and phase in surface second-harmonic generation. *Opt Lett*, 23(9) :676–678, 1998.
- [23] J. COUTAZ, M. Nevriere, E. Pic, and R. Reinisch. Experimental-study of surface-enhanced 2nd-harmonic generation on silver gratings. *Phys Rev B*, 32 :2227–2232, 1985.
- [24] A. Deepthy, M. Satyanarayan, K. Rao, and H. Bhat. Photoluminescence studies on gray tracked ktiopo single crystals. *Journal of Applied Physics*, 85 :8332, 1999.
- [25] E. Delahaye, N. Tancrez, T. Yi, I. Ledoux, J. Zyss, S. Brasselet, and R. Clement. Second harmonic generation from individual hybrid mnps3-based nanoparticles investigated by nonlinear microscopy. *Chemical Physics Letters*, 429(4-6) :533–537, 2006.
- [26] T. DRISCOLL, H. HOFFMAN, R. STONE, and P. PERKINS. Efficient second-harmonic generation in ktp crystals. *JOSA B*, 3 :683–686, 1986.
- [27] E. Dulkeith, A. Morteani, T. Niedereichholz, and T. K. . . . Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles : Radiative and nonradiative effects. *Physical Review Letters*, 20 :203002, 2002.
- [28] Y. Dumeige, F. Treussart, R. Alleaume, T. Gacoin, J. Roch, and P. Grangier. Photo-induced creation of nitrogen-related color centers in diamond nanocrystals under femtosecond illumination. *Journal of Luminescence*, 109(2) :61–67, 2004.
- [29] S. Elston, G. Bryan-Brown, and J. Sambles. Polarization conversion from diffraction gratings. *Phys Rev B*, 44 :6393, 1991.
- [30] R. Esteban, M. Laroche, and J.-J. Greffet. Influence of metallic nanoparticles on upconversion processes. *Journal of Applied Physics*, 105 :3107, 2009.
- [31] V. L. Floc'h. Caractérisation de l'organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente. *These*, May 2004.

- [32] V. L. Floch, S. Brasselet, J.-F. Roch, and J. Zyss. Monitoring of orientation in molecular ensembles by polarization sensitive nonlinear microscopy. *J Phys Chem B*, 107 :12403–12410, Jan 2003.
- [33] G. Granet and B. Guizal. Efficient implementation of the coupled-wave method for metallic lamellar gratings in tm polarization. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13 :1019, 1996.
- [34] J. Greffet and R. Carminati. Image formation in near-field optics, 1997.
- [35] G. Hansson, H. Karlsson, S. Wang, and F. Laurell. Transmission measurements in ktp and isomorphic compounds. *Appl Optics*, 39 :5058–5069, 2000.
- [36] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guin, C. Chaillout, and P. Baldeck. Controlled nanocrystallization of organic molecules in sol-gel glasses. *Adv Mater*, 10(18) :1540, 1998.
- [37] J. JACCO, G. LOIACONO, M. JASO, G. MIZELL, and B. GREENBERG. Flux growth and properties of ktiopo4. *J Cryst Growth*, 70(1-2) :484–488, 1984.
- [38] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond : A review, 2006.
- [39] J. Johnson, H. Yan, R. Schaller, P. Petersen, P. Yang, and R. J. Saykally. Near-field imaging of nonlinear optical mixing in single zinc oxide nanowires. *Nano Lett*, 2 :279, 2002.
- [40] K. Joulain, J. Mulet, F. Marquier, R. Carminati, and J.-J. Greffet. Surface electromagnetic waves thermally excited : Radiative heat transfer, coherence properties and casimir forces revisited in the near field. *Surface Science Reports*, 57 :59, 2005.
- [41] K. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, and G. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment. *J Phys Chem B*, 107(3) :668–677, 2003.
- [42] K. Kemnitz, K. Bhattacharyya, J. Hicks, G. Pinto, K. B. Eisenthal, and T. F. Heinz. The phase of second-harmonic light generated at an interface and its relation to absolute molecular orientation. *Chemical Physics Letters*, 131 :285, 1986.
- [43] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys Rev Lett*, 97(1) :017402, 2006.
- [44] L. Landau, E. Lifchitz, and L. Pitaevskii. Electrodynamics of continuous media. *Pergamon Press, Oxford*, 1984.
- [45] J. P. Long, B. S. Simpkins, D. J. Rowenhorst, and P. E. Pehrsson. Far-field imaging of optical second-harmonic generation in single gan nanowires. *Nano Lett*, 7(3) :831–6, Mar 2007.
- [46] W. Lukosz and R. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. ii. radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *J. Opt. Soc. Am*, 67 :1615, 1977.
- [47] F. Marquier, J.-J. Greffet, S. Collin, F. Pardo, and J. L. Pelouard. Resonant transmission through a metallic film due to coupled modes. *Opt Exp*, 13 :70, Jan 2005.

- [48] V. MIZRAHI and J. SIPE. Phenomenological treatment of surface 2nd-harmonic generation. *J Opt Soc Am B*, 5(3) :660–667, 1988.
- [49] M. MUNOWITZ, R. JARMAN, and J. HARRISON. Theoretical-study of the nonlinear optical-properties of ktiopo4 - an extended huckel sum-over-states approach. *Chem Mater*, 4 :1296–1304, 1992.
- [50] Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic, R. M. Onorato, R. J. Saykally, J. Liphardt, and P. Yang. Tunable nanowire nonlinear optical probe. *Nature*, 447(7148) :1098–101, Jun 2007.
- [51] M. Neviere, R. Reinisch, and D. Maystre. Surface-enhanced second-harmonic generation at a silver grating : A numerical study. *Phys Rev B*, 32 :3634, 1985.
- [52] K. ODonnell, R. Torre, and C. West. Observations of backscattering effects in second-harmonic generation from a weakly rough metal surface. *Opt Lett*, 21 :1738–1740, 1996.
- [53] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, and N. Halas. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288(2-4) :243–247, 1998.
- [54] N. Passilly, K. Ventola, P. Karvinen, P. Laakkonen, J. Turunen, and J. Tervo. Polarization conversion in conical diffraction by metallic and dielectric sub-wavelength gratings. *Applied Optics IP*, 46 :4258, Jul 2007.
- [55] D. Patra, I. Gregor, and J. Enderlein. Image analysis of defocused single-molecule images for three-dimensional molecule orientation studies. *J. Phys. Chem. A*, 108 :6836, 2004.
- [56] D. Patra, I. Gregor, J. Enderlein, and M. Sauer. Defocused imaging of quantum-dot angular distribution of radiation. *Appl Phys Lett*, 87 :101103, 2005.
- [57] G. H. Patterson and D. Piston. Photobleaching in two-photon excitation microscopy. *Biophys J*, 78 :2159–2162, 2000.
- [58] A. Renn, J. Seelig, and V. Sandoghdar. Oxygen-dependent photochemistry of fluorescent dyes studied at the single molecule level. *Mol Phys*, 104(3) :409–414, 2006.
- [59] B. Richards and E. Wolf. Electromagnetic diffraction in optical systems. ii. structure of the image field in an aplanatic *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 253 :358, Jan 1959.
- [60] E. Rosencher and B. Vinter. Optoélectronique. *Masson*, 1998.
- [61] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. Fundamentals of photonics. *John Wiley & Sons*, 1991.
- [62] N. Sandeau. 4pi-microscopie : Applications à la localisation axiale de lumino-phores et à l’amélioration de la résolution latérale. *Thèse*, pages 1–135, Feb 2005.
- [63] N. Sandeau, L. L. Xuan, D. Chauvat, C. Zhou, J.-F. Roch, and S. Brasselet. Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal. *Opt Exp*, 15 :16051, 2007.
- [64] N. Sanz, P. Baldeck, J. Nicoud, Y. L. Fur, and A. Ibanez. Polymorphism and luminescence properties of cmons organic crystals : bulk crystals and nano-crystals confined in gel-glasses. *Solid State Sci*, 3(8) :867–875, 2001.

- [65] M. Stalder and M. Schadt. Linearly polarized light with axial symmetry generated by liquid-crystal polarization converters. *Opt Lett*, 21 :1948, 1996.
- [66] R. L. Sutherland. Handbook of nonlinear optics. *Dekker*, 1996.
- [67] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Ten years of single-molecule spectroscopy, 2000.
- [68] C. Tang and L. Cheng. Fundamentals of optical parametric processes and oscillators. *Harwood Academic Publishers*, 1995.
- [69] M. Thomas, J.-J. Greffet, R. Carminati, and J. R. Arias-Gonzalez. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl Phys Lett*, 85 :3863, 2004.
- [70] E. Toprak, J. Enderlein, S. Syed, S. McKinney, R. Petschek, T. Ha, Y. Goldman, and P. Selvin. Defocused orientation and position imaging (dopi) of myosin v. *P Natl Acad Sci Usa*, 103 :6495–6499, 2006.
- [71] F. Treussart, E. Botzung-Appert, N.-T. Ha-Duong, A. Ibanez, J.-F. Roch, and R. Pansu. Second harmonic generation and fluorescence of cmons dye nanocrystals grown in a sol-gel thin film. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 4(7) :757–60, 2003.
- [72] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J.-F. Roch. Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals. *Physica B*, 376 :926–929, 2006.
- [73] V. Westphal and S. W. Hell. Nanoscale resolution in the focal plane of an optical microscope. *Phys Rev Lett*, 94 :143903, Jan 2005.
- [74] P. Wnuk, L. L. Xuan, A. Slablab, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, J.-F. Roch, D. Chauvat, and C. Radzewicz. Coherent nonlinear emission from a single ktp nanoparticle with broadband femtosecond pulses. *Opt Exp*, 17(6) :4652–4658, 2009.
- [75] D. Xue and S. Zhang. The origin of nonlinearity in ktiopo 4. *Appl Phys Lett*, 70 :943, 1997.
- [76] W. Zipfel, R. Williams, and W. Webb. Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences, 2003.
- [77] F. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. Gier. Krbtiopo : A new nonlinear optical material. *Journal of Applied Physics*, 47 :4980, 1976.