



HAL
open science

Mélange d'ondes dans des nano-structures plasmoniques hybrides

Guillaume Laurent

► **To cite this version:**

Guillaume Laurent. Mélange d'ondes dans des nano-structures plasmoniques hybrides. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY046 . tel-01992270v2

HAL Id: tel-01992270

<https://hal.science/tel-01992270v2>

Submitted on 22 Feb 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Guillaume LAURENT

Thèse dirigée par **Aurélien DREZET**, CNRS
et codirigée par **Guillaume (phys) BACHELIER**
préparée au sein du **Laboratoire Institut Néel**
dans l'**École Doctorale Physique**

Mélange d'ondes dans des nano-structures plasmoniques hybrides

Waves mixing in hybrid plasmonic nano structures

Thèse soutenue publiquement le **23 octobre 2018**,
devant le jury composé de :

Monsieur GERARD COLAS-DES-FRANCS
PROFESSEUR, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, Rapporteur

Monsieur JÉRÔME PLAIN
PROFESSEUR, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES,
Rapporteur

Madame PATRICIA SEGONDS
PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président

Monsieur GIUSEPPE LEO
PROFESSEUR, UNIVERSITE PARIS 7, Examineur



Table des matières

Remerciements	3
Introduction	5
1 Réponse linéaire	7
1.1 Les équations de Maxwell dans la matière	8
1.2 Modélisation microscopique	10
1.2.1 Le modèle de Lorentz	10
1.2.2 Les métaux	11
1.2.3 Plasmons localisés et résonance plasmonique	12
1.3 Théorie de Mie	15
1.3.1 Théorie de Mie	15
1.3.2 Etude d'une sphère d'argent	19
1.4 Simulation numérique	22
1.4.1 Méthode numérique	22
1.4.2 Champ d'excitation d'un laser focalisé	23
1.4.3 Réponse d'une antenne d'aluminium	27
1.5 Une application en cathodoluminescence	29
1.5.1 Modélisation de l'excitation	29
1.5.2 Cartographie en champ lointain	30
Résumé	37
2 Génération de second harmonique	39
2.1 Réponse harmonique dans les diélectriques	40
2.2 Origine de la réponse SHG dans les métaux	42
2.2.1 Non-linéarité intrinsèque (non-linéarité de volume)	43
2.2.2 Interface métal-diélectrique (non-linéarité de surface)	44
2.2.3 Séparabilité des réponses de volume et de surface	45
2.2.4 Implémentation numérique	46
2.2.5 Étude de la SHG dans une antenne d'aluminium	47
2.2.6 Contribution de surface dans une antenne d'aluminium	49
2.3 Exaltation de la réponse SHG d'un métal	52
2.3.1 Importance du métal	53
2.3.2 Influence de la géométrie de l'antenne	56
2.3.3 Comparaison avec un cristal non-linéaire	58
2.4 SHG dans une structure composite	59
2.4.1 Facteur d'exaltation théorique	60

2.4.2	Influence des dimensions de l'antenne	61
2.4.3	Importance de l'orientation du cristal	62
2.4.4	Protocole de mesure de l'orientation cristalline	64
2.4.5	Cas d'un couplage antenne-cristal non-linéaire fort	69
2.4.6	Observations expérimentales	71
	Résumé	74
3	Génération de paires de photons	75
3.1	Impasse de l'approche classique	77
3.2	Formalisme quantique	79
3.2.1	Description de l'état du système	79
3.2.2	Modélisation de la SPDC en théorie des perturbations	80
3.2.3	Prise en compte d'une excitation pulsée	81
3.2.4	Détection conjointe du signal et de l'idler	82
3.2.5	Modélisation de l'environnement et fonction de Green	83
3.2.6	Nombre de corrélations par pulse	84
3.2.7	Hypothèses simplificatrices	87
3.2.8	Implémentation numérique	89
3.3	Résultats	90
3.3.1	Influence de la géométrie des antennes	93
3.3.2	Effet de l'exaltation du champ électrique	95
3.4	Ouverture vers de futurs travaux sur l'intrication	100
	Résumé	103
	Conclusion	105
	Bibliographie	107

Remerciements

Au moment de tirer le bilan de ces trois années passées à l’Institut Néel, je tiens en premier lieu à remercier mes encadrants Guillaume Bachelier et Aurélien Drezet, pour m’avoir permis de réaliser cette thèse sous leur supervision. Ils ont toujours été très disponibles, motivés et à l’écoute. Je remercie en particulier Guillaume, qui a suivi les avancées de mon travail de thèse, presque au quotidien, avec beaucoup de patience.

Je remercie Gilles Nogues, Nicolas Chauvet, Guillaume et Aurélien pour leurs relectures attentives et leurs critiques constructives de l’article en voie de soumission, et en particulier Guillaume — encore! — pour avoir passé tant de temps à relire le rapport que vous tenez entre vos mains.

Pour m’avoir patiemment aidé à utiliser le cluster de calcul, et pour avoir inlassablement rétabli l’accès au serveur de licences, je remercie Patrick Belmain.

Le présent travail n’aurait pas été possible sans la petite équipe de doctorants travaillant sur le projet de l’ANR TWIN : Maeliss Ethis de Corny et Nicolas Chauvet, grâce à qui cette thèse présente, en plus des aspects numériques, plusieurs résultats expérimentaux. Je n’oublie pas Thomas Le Néel, dont le stage s’inscrit dans la continuité de ce travail de thèse.

Je crois que l’aspect humain compte énormément dans le travail de recherche. J’adresse à cet égard un remerciement particulier à Céline Darie pour ses conseils, qui ont contribué à renouveler ma motivation durant les nombreux moments de doutes et de remise en question. Et je n’oublie pas Nicolas, Maeliss et Aline, ainsi que mes anciens co-bureau Juliette et Loto, sans qui le quotidien du labo aurait été autrement plus pesant.

Cette thèse aura été l’occasion pour moi d’enseigner au Département de la Licence Sciences et Technologies (DLST) de l’Université Grenoble Alpes. Dans ce contexte, j’ai énormément apprécié les échanges avec Hermann Sellier, Hervé Guillou, Johann Collot, Stéphane Grenier, Monique Giroud, Mair Chshiev, Hélène Béa et tous les membres des équipes pédagogiques avec lesquelles j’ai pu interagir. Je crois avoir beaucoup appris à votre contact. Et cette expérience n’aurait — bien sûr! — pas été aussi réussie sans le concours des étudiant de MEC101, PHY12A, MK24, PHY236 et PHY402, auxquels j’adresse tous mes vœux de réussite.

Enfin, je veux particulièrement remercier Stan, Anais, Mel, Thibs, Cyril, Jojo, Fanny, Florian, Maxime, mes parents, et surtout Lawana. *Merci!*

Introduction

La nanophotonique est une branche de l'optique traitant des interactions entre un rayonnement électromagnétique et des structures de dimension proche ou inférieure à la longueur d'onde. Les particules métalliques de cette dimension peuvent présenter, sous certaines conditions de taille et d'indice optique, une sensibilité accrue à la présence d'onde électromagnétique. Ce phénomène, lié à l'oscillation collective des électrons au sein du matériau appelé *plasmon de surface localisé*, s'accompagne d'une exaltation significative du champ électromagnétique sur une zone de taille bien inférieure à la longueur d'onde. Ces propriétés remarquables font des nanoparticules dites *plasmoniques* des objets intensément étudiés. Leurs champs d'application couvrent de multiples thématiques, en caractérisation chimique, en optronique (terme résultant de la fusion de *optique* et *électronique* désignant la manipulation de l'information sous forme lumineuse), dans les cellules photovoltaïques.

Cette thèse, réalisée au sein de l'équipe Nano Optique et Force (NOF), dans le département Physique LUmière Matière (PLUM) de l'Institut Néel, Grenoble, consiste en plusieurs études numériques des réponses optiques linéaire et non-linéaire de nano-particules simples — composées d'un seul matériau — ou composites — faites de plusieurs matériaux métallique et diélectrique. Ces dernières particules, dites hybrides, sont notamment étudiées pour leurs réponses non-linéaires optiques remarquables malgré leur très petite taille. Leur développement ouvre la voie à la miniaturisation de sources de lumière très utilisées (laser doubleur de fréquence, source à deux photons) en vue de leur intégration dans des dispositifs optroniques par exemple.

L'approche numérique permet de s'affranchir des contraintes expérimentales propres à la nanophysique (observation, caractérisation et manipulation d'objets inférieur en taille au pouvoir de séparation des microscopes optiques). Le point commun entre toutes les simulations qui sont présentées est l'outil numérique développé par Guillaume Bachelier et moi-même afin de décrire de façon réaliste les comportements des nanostructures soumises à une excitation optique.

Organisation

~~~~ Le premier chapitre est consacré à l'étude — base théorique et approche numérique — de la réponse linéaire de particules dont la taille est proche de la longueur d'onde. Nous y détaillons la notion de résonance plasmonique, qui est illustrée sur des sphères, des antennes et des palets métalliques. J'y décris une partie du modèle implémenté numériquement afin de simuler la réponse linéaire de particules de faible dimension, et je le compare à différentes me-

sures réalisées expérimentalement.

~~~~ Le second chapitre traite du doublage de fréquence dans des structures diélectriques, métalliques, ou hybrides car composées des deux types de matériaux. Il est organisé en deux parties : (i) une première partie est consacrée à la théorie de ce phénomène non-linéaire dans les diélectriques et les métaux. Nous y parlerons des différentes sources de non-linéarité dans les métaux, et comment prédire celle qui prédomine. (ii) une seconde partie est dédiée à la recherche des configurations optimisant les non-linéarités dans les métaux et les structures hybrides. Nous y verrons que les structures plasmoniques résonantes permettent d'exalter de façon significative le phénomène de SHG très faible à l'échelle de la centaine de nm.

~~~~ Le troisième et dernier chapitre aborde la création de paires de photons dans des cristaux non-linéaires couplés à des structures résonantes faisant lieu d'antennes. J'y décris un modèle alliant théorie quantique et simulations numériques et permettant d'évaluer de façon quantitative le nombre de corrélations dues à la détection de photons issus d'une même paire. L'accent est mis sur l'influence de la présence d'antennes métalliques sur le taux de création de paires.

# Chapitre 1

## Réponse linéaire des particules : absorption et diffusion

### Sommaire

---

|            |                                                           |           |
|------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Les équations de Maxwell dans la matière</b> . . . . . | <b>8</b>  |
| <b>1.2</b> | <b>Modélisation microscopique</b> . . . . .               | <b>10</b> |
| 1.2.1      | Le modèle de Lorentz . . . . .                            | 10        |
| 1.2.2      | Les métaux . . . . .                                      | 11        |
| 1.2.3      | Plasmons localisés et résonance plasmonique . . . . .     | 12        |
| <b>1.3</b> | <b>Théorie de Mie</b> . . . . .                           | <b>15</b> |
| 1.3.1      | Théorie de Mie . . . . .                                  | 15        |
| 1.3.2      | Etude d'une sphère d'argent . . . . .                     | 19        |
| <b>1.4</b> | <b>Simulation numérique</b> . . . . .                     | <b>22</b> |
| 1.4.1      | Méthode numérique . . . . .                               | 22        |
| 1.4.2      | Champ d'excitation d'un laser focalisé . . . . .          | 23        |
| 1.4.3      | Réponse d'une antenne d'aluminium . . . . .               | 27        |
| <b>1.5</b> | <b>Une application en cathodoluminescence</b> . . . . .   | <b>29</b> |
| 1.5.1      | Modélisation de l'excitation . . . . .                    | 29        |
| 1.5.2      | Cartographie en champ lointain . . . . .                  | 30        |
|            | <b>Résumé</b> . . . . .                                   | <b>37</b> |

---

Les particules de petite taille (proche de la longueur d'onde) présentent des propriétés de diffusion de la lumière couramment observées dans la nature (opacité des nuages, couleur de certains papillons). La caractérisation de la réponse optique des particules de petite taille a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Mentionnons les travaux de Lord Rayleigh (1842-1919) portant sur la diffusion de la lumière par des particules de taille très petite devant la longueur d'onde, et ceux de Gustav Mie (1868-1957) s'appliquant à des particules de tailles significativement plus grande (de l'ordre de la longueur d'onde), et de comportement plus complexe. À cette échelle, l'interaction matière/rayonnement est fortement liée à l'indice optique et à la géométrie de la particule. Plus spécifiquement, c'est la dimension multipliée par l'indice optique (quantité homogène à un chemin optique) qui doit être comparée à la longueur d'onde du rayonnement dans le vide.

La complexité des systèmes étudiés est traitée de façon progressive dans ce chapitre. Les parties 1.1 et 1.2 traitent de la propagation d'une onde lumineuse au sein d'un milieu homogène. Le cas d'un milieu de dimension finie est abordé dans les parties 1.3 à 1.5. Il y sera question de diffusion et d'absorption du rayonnement au sein de particules de formes simples (sphères) ou plus complexes (parallélépipède, disque).

## 1.1 Les équations de Maxwell dans la matière

La propagation d'un rayonnement dans la matière dépend des propriétés du matériau. Nous commençons ici par démontrer l'équation d'onde pour la lumière dans un diélectrique pour décrire l'effet de l'interaction lumière/matière sur la vitesse de propagation et introduire la notion de permittivité diélectrique.

Considérons un milieu homogène composé de noyaux et d'électrons soumis à un champ électrique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Les particules chargées au sein de la matière subissent une force de Lorentz. Cela entraîne l'apparition d'une densité de polarisation  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  à l'échelle mésoscopique. Formellement, une telle polarisation peut s'écrire

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}(\mathbf{r}, t, \tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \tau) d\tau \quad (1.1)$$

où  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$  est appelé la *susceptibilité diélectrique linéaire* de la matière. Cette grandeur traduit la « facilité » qu'a le système à réagir lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Nous supposons une réponse locale de la matière :  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  ne dépend que de  $\mathbf{E}$  évalué en  $\mathbf{r}$ . Son expression peut être modélisée par une étude du mouvement des électrons et des noyaux dans un champ électromagnétique oscillant (voir partie 1.2.1 pour le mouvement des électrons). Comme les électrons sont  $10^3$  fois plus légers que les neutrons, leur accélération est de plusieurs ordres de grandeur supérieure : l'amplitude du mouvement des charges positives est donc négligeable en comparaison de celle des électrons. Nous ne considérerons donc que la polarisabilité électronique de la matière, notée  $\mathbf{P}_e$ , et la susceptibilité diélectrique associée  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_e$ .

Par ailleurs, les systèmes seront considérés comme étant invariants par translation dans le temps (cela signifie que le système ne vieillit pas). La susceptibilité di-

électrique  $\chi_e(\mathbf{r}, t, \tau)$  ne dépend donc que de  $t - \tau$

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 \chi_e(\mathbf{r}, t - \tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \tau) d\tau \quad (1.2)$$

Dans le cadre de cette étude, nous nous plaçons dans le formalisme de Fourier et nous travaillons à une pulsation  $\omega$  donnée. Comme  $\mathbf{P}_e(\mathbf{r}, t)$  s'exprime comme le produit de convolution selon  $t$  entre  $\chi_e(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ , on peut écrire

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt \quad (1.4)$$

La présence de polarisation est en fait équivalente à l'apparition de charges et de courants liés aux mouvement des électrons soumis au champ électrique :

$$\begin{aligned} \rho_e &= -\nabla \cdot \mathbf{P}_e \\ \mathbf{j}_e &= -i\omega \mathbf{P}_e \end{aligned}$$

où  $\rho_e$  est appelé *densité volumique de charge de polarisation électronique*, et  $\mathbf{j}_e$  est appelé *densité volumique de courant de polarisation électronique dans le matériau*. En présence de densité de charge et de courant, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_e}{\varepsilon_0} \quad (\text{Maxwell-Gauss}) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{Maxwell-Flux})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Maxwell-Faraday}) \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_e + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{Maxwell-Ampère})$$

En définissant le *vecteur déplacement*  $\mathbf{D}_e = \mathbf{P}_e + \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$  et la permittivité relative  $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$ , les équations de Maxwell deviennent :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 \quad i.e. \quad \nabla \cdot (\varepsilon_r \mathbf{E}) = 0 & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= i\omega \mathbf{B} & \nabla \times \mathbf{B} &= -\mu_0 i\omega \mathbf{D} \quad i.e. \quad \nabla \times \mathbf{B} = -i\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \end{aligned}$$

À partir des équations de Maxwell-Flux, Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère, nous obtenons l'équation du champ magnétique :

$$\Delta \mathbf{B} = -\frac{\varepsilon_r}{c^2} \omega^2 \mathbf{B} \quad (1.5)$$

où  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Cette équation est appelée *équation de Helmholtz*. En en prenant le rotationnel, nous déduisons l'équation vérifiée par le champ électrique.

$$\Delta (\varepsilon_r \mathbf{E}) = -\frac{\varepsilon_r^2}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}$$

Dans un milieu homogène,  $\varepsilon_r$  est indépendant de la position  $\mathbf{r}$ , donc  $\Delta(\varepsilon_r \cdot) = \varepsilon_r \Delta(\cdot)$ . On trouve alors que  $\mathbf{E}$  vérifie aussi l'équation de Helmholtz. Remarquons que la vitesse associée à la propagation de la lumière dans le diélectrique a pour expression  $v = c/n$  où  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  est appelé l'indice optique du milieu. Généralement, la vitesse

de propagation de la lumière dans les diélectrique est différente de la vitesse de la lumière dans le vide : ce phénomène est la conséquence d'un effet d'interférence entre les champs générés par toutes les sources de rayonnement dans la matière.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas explicité  $\varepsilon_r$ , et en particulier la dépendance de la dispersion et de la dissipation avec  $\omega$ . Ce critère explique pourquoi les métaux ne diffusent pas la lumière visible de la même façon que les diélectriques. L'objet des parties 1.2.1 et 1.2.2 est de présenter différents modèles microscopiques —les modèles de Lorentz et de Drude— afin de comprendre les différences entre la réponse linéaire de ces deux types de matériaux.

## 1.2 Modélisation microscopique du comportement de la matière

La modification de la vitesse de propagation est, comme nous l'avons dit, une conséquence à l'échelle microscopique du rayonnement de sources lumineuses liées à l'oscillation électronique. Pour comprendre plus finement en quoi cette propriété dépend de la fréquence du rayonnement, nous détaillons à présent l'interaction champ électromagnétique/électron.

### 1.2.1 Le modèle de Lorentz

Présentons un modèle de comportement pour les électrons dans les diélectrique : le modèle de Lorentz. Nous considérons un électron élastiquement lié à un noyau par un « ressort » de raideur  $\kappa$ . L'électron subit une force de frottement fluide de paramètre  $m\gamma$  traduisant une déperdition énergétique (interaction avec le réseau cristallin, les impuretés, les phonons) et une force de Lorentz. L'équation du mouvement d'un tel système se déduit du principe fondamental de la dynamique :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_e}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\mathbf{r}_e}{dt} - \kappa \mathbf{r} - e\mathbf{E} - \underbrace{e\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}}_{\text{négligeable devant } e\mathbf{E}}$$

En passant en notation complexe  $\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$  et  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  nous trouvons la relation entre  $\mathbf{r}_0$  et  $\mathbf{E}_0$  :

$$\mathbf{r}_0 = \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma} \cdot \frac{e}{m} \mathbf{E}_0$$

où  $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$  est la pulsation propre du système, de l'ordre de  $10^{14} \text{s}^{-1}$  pour des diélectriques. Dans un milieu de densité électronique  $n$ , le vecteur polarisation a pour amplitude  $\mathbf{P}_0 = -en\mathbf{r}_0$ . Sachant que  $\mathbf{P}_0 = \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}_e \mathbf{E}_0$ , les expressions de la susceptibilité (ici un scalaire) et de la permittivité relative se déduisent alors :

$$\chi_e = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma} \quad (1.6)$$

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma} \quad (1.7)$$

où  $\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0}$  est la pulsation plasma. La figure 1.1.b montre une mesure de la partie réelle de la permittivité diélectrique de la silice dans le visible.

Si le milieu est excité à très grande énergie,  $\chi_e \rightarrow 0$ ,  $\epsilon_r \rightarrow 1$ , indiquant que le milieu n'arrive plus à répondre : il est devenu transparent. Pourtant, lorsque l'on mesure la permittivité diélectrique loin de la fréquence propre, on ne trouve pas une valeur unitaire. Par exemple, pour la silice ( $\text{SiO}_2$ ) dans le visible  $\epsilon_r(\omega \gg \omega_0) \simeq 2.1$ . Cela vient du fait que nous avons négligé les résonances ayant lieu à plus haute énergie (électrons de cœurs plus fortement liés aux noyaux par exemple) en nous restreignant à une plage de pulsation proche de  $\omega_0$ . En pratique, une expression plus générale de  $\epsilon_r$  fait intervenir différentes fréquences propres  $\omega_{0,k}$

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma} - \underbrace{\sum_k \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_{0,k}^2 + i\omega\gamma_k}}_{\text{terme correctif}} \quad (1.8)$$

Les fréquences propres du terme correctif  $\omega_{0,k}$  étant associées à des électrons fortement liés, on supposera  $\omega_{0,k} = \sqrt{\kappa_k/m} \gg \omega, \omega_0, \sqrt{\omega\gamma_k}$ . On en déduit alors une expression pour  $\epsilon_r$

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\gamma} \quad (1.9)$$

avec

$$\epsilon_r(\infty) = 1 + \sum_k \frac{\omega_p^2}{\omega_{0,k}^2} \quad (1.10)$$

Bien que décrite par le même modèle, la permittivité des métaux mesurée expérimentalement est sensiblement différente de celle des diélectriques (voir figure 1.1b). C'est l'objet de la partie qui suit.

## 1.2.2 Les métaux

Nous reprenons ici le développement réalisé dans la partie 1.2.1, mais à la différence du cas des diélectriques, nous considérons un milieu matériel comportant des charges libres mais pas de charges liées : c'est le *modèle de Drude*. En toute rigueur, un métal présente les deux types de charges (les électrons de cœurs et les électrons de conduction), mais nous supposons être dans un régime où les charges liées sont très peu excitées (*i.e.* loin des résonances associées aux électrons de cœurs). La permittivité diélectrique du matériau est alors un cas particulier de l'expression 1.9 dans la limite  $\omega_0 \rightarrow 0$  (en l'absence de force de rappel) :

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.11)$$

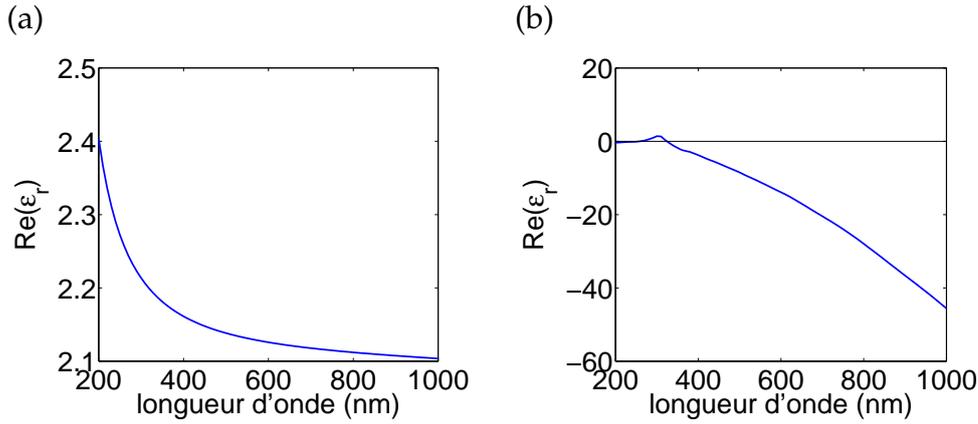


FIGURE 1.1 – Permittivité diélectrique de (a) la silice [1] et de (b) l'argent [2].

La particularité des métaux comme Au, Al ou Ag est que leur constante diélectrique est négative dans le visible. Ainsi, la propagation de la lumière dans les métaux est impossible :  $\epsilon_r < 0 \Rightarrow \mathbf{k}^2 = \sqrt{\epsilon_r} \omega / c \in i\mathbb{R}$  ; le vecteur d'onde possède donc une partie imaginaire, ce qui implique que l'onde lumineuse est exponentiellement amortie (on dit qu'elle est *évanescence*). La propagation du champ électromagnétique étant interdite dans les métaux, les photons sont généralement réfléchis mais une partie de la lumière peut être confinée proche de la surface — phénomène appelé *plasmon*. L'étude du comportement des plasmons est abordée dans la suite.

### 1.2.3 Plasmons localisés et résonance plasmonique

Considérons une interface plane entre un métal ( $z < 0$ , indicé 2) et un diélectrique ( $z > 0$ , indicé 1). Nous cherchons des solutions de champ linéairement polarisé, invariante par translation selon  $x$  et  $y$  et exponentiellement amorties de part et d'autre de l'interface :

$$\mathbf{E}_1 \exp(i\mathbf{k}_{1,\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \exp(-\kappa_1 |z|) \quad z > 0 \quad (1.12)$$

$$\mathbf{E}_2 \exp(i\mathbf{k}_{1,\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \exp(-\kappa_2 |z|) \quad z < 0 \quad (1.13)$$

où  $\kappa_i > 0$  et  $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y, 0)$ . L'axe  $x$  est arbitrairement choisi (sans perte de généralité) parallèle à la projection du vecteur d'onde dans le plan de l'interface :  $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, 0, 0)$ . La composante du vecteur d'onde parallèle à l'interface est la même dans les deux milieux : cela peut-être démontré en utilisant par exemple la continuité du champ parallèle (supposé non nul) en tout point de l'interface

$$\forall x, y \quad \mathbf{E}_{1,\parallel} \exp i(k_{1,x}x) = \mathbf{E}_{2,\parallel} \exp i(k_{2,x}x + k_{2,y}y) \Rightarrow \begin{cases} k_{1,x} &= k_{2,x} \\ 0 &= k_{2,y} \end{cases} \quad (1.14)$$

C'est une onde amortie selon  $z$  et qui se propage selon  $x$ . L'enjeu du développement qui suit [3] est de trouver la relation de dispersion de cette onde  $\omega(k_x)$ . Les équations

de Helmholtz vérifiées par les champs électriques sont

$$\left( \Delta + \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E} = 0, \quad z > 0 \quad (1.15)$$

$$\left( \Delta + \varepsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E} = 0, \quad z < 0 \quad (1.16)$$

ce qui conduit à

$$k_x^2 - \kappa_1^2 = \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} \quad i.e. \quad \kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad z > 0 \quad (1.17)$$

$$k_x^2 - \kappa_2^2 = \varepsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2} \quad i.e. \quad \kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad z < 0 \quad (1.18)$$

L'équation de Maxwell-Gauss  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  impose

$$ik_x E_{1,x} - \kappa_1 E_{1,z} = 0 \quad (1.19)$$

$$ik_x E_{2,x} + \kappa_2 E_{2,z} = 0 \quad (1.20)$$

De plus, les relations de passages pour le champ impliquent

$$E_{1,x} = E_{2,x} \quad (1.21)$$

$$\varepsilon_1 E_{1,z} = \varepsilon_2 E_{2,z} \quad (1.22)$$

À l'aide des expressions 1.19, 1.21 et 1.22, on exprime  $E_{1,z}$  de deux façons différentes  $E_{1,z} = ik_x E_{1,x} / \kappa_1$  et  $E_{1,z} = -ik_x E_{1,x} / \varepsilon_1 \kappa_2$ . Il vient

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1} + \frac{\varepsilon_2}{\kappa_2} = 0 \quad (1.23)$$

La relation de dispersion de l'onde de surface s'obtient en réinjectant dans 1.23 les expressions 1.17 et 1.18

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (1.24)$$

Pour qu'il y ait propagation suivant  $x$ , il faut que le vecteur d'onde  $k_x$  ait une partie réelle. Une condition suffisante est que  $k_x^2 > 0$  i.e.  $\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} > 0$ . Or l'expression 1.23 implique que  $\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0$ , donc il y a apparition d'une onde de surface à la condition  $\varepsilon_1 < -\varepsilon_2$  ce qui nécessite que  $\varepsilon_r < 0$ . Par exemple, la permittivité diélectrique de l'argent est inférieure à  $-1$  sur tout le spectre visible (voir figure 1.1), donc la propagation d'un plasmon de surface à l'interface argent-vide est autorisée sur cette plage de longueur d'onde. En pratique, une telle onde de surface n'est pas facile à exciter car, comme nous allons le montrer dans le paragraphe qui suit, ce mode de vibration ne se couple pas à une onde plane.

Plaçons-nous dans le cas d'une interface entre un métal sans absorption et le vide :

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.25)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 \quad (1.26)$$

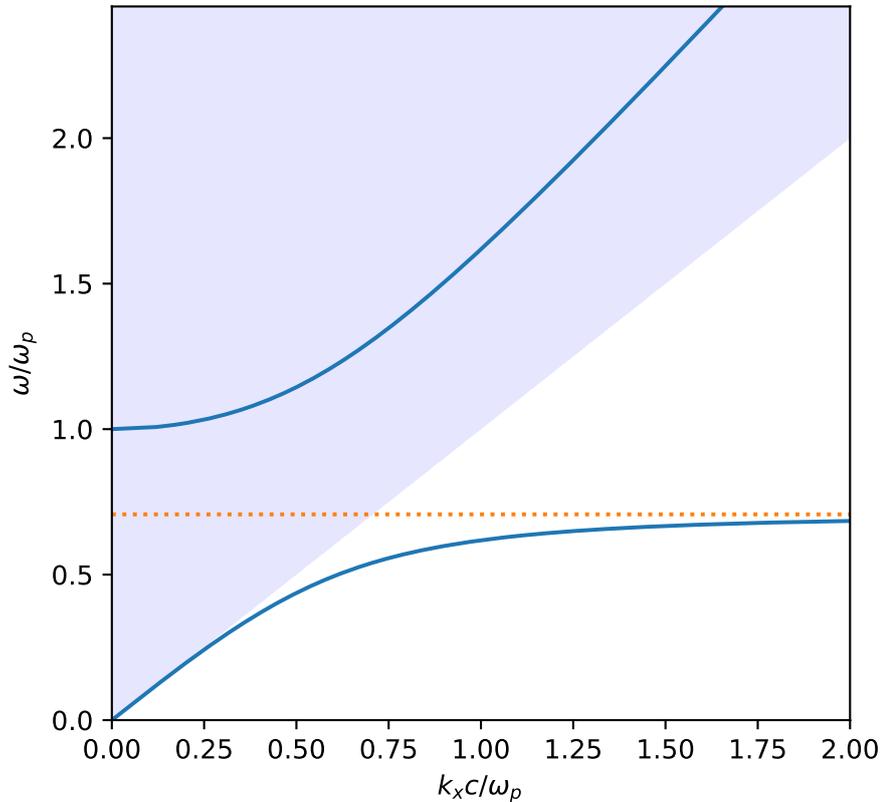


FIGURE 1.2 – *Trait plein* : courbe de dispersion d’une onde électromagnétique à la surface d’un métal. *Ligne en pointillés* : valeur asymptotique lorsque  $k_x \rightarrow \infty$  correspondant à  $\omega = \omega_p / \sqrt{2}$ . *Zone colorée* : cône de lumière.

L’expression de la courbe de dispersion se déduit en réinjectant 1.25 et 1.26 dans 1.24

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2} \quad (1.27)$$

Elle est tracée en figure 1.2. Remarquons que la courbe est définie sur deux plages de pulsations :  $\{\omega | \omega < \omega_p / \sqrt{2}\}$  qui correspond à la condition  $\varepsilon_{\text{metal}}(\omega) < -1$  (existence de plasmon de surface), et  $\{\omega | \omega > \omega_p\}$  qui est la plage de pulsations pour lesquelles la propagation d’ondes électromagnétiques est autorisée dans le métal.

Une propriété particulièrement importante est que la courbe de dispersion des plasmons de surface est en dehors du cône de lumière : quelque soit la fréquence  $\omega$  considérée,  $k_x > c/\omega$ . Une onde plane se propageant dans le milieu 1 ne peut donc pas se coupler à une onde à surface car la composante de son vecteur d’onde selon la direction de propagation est trop petite. Pour la même raison, un plasmon de surface se propageant le long d’une surface plane ne se désexcitera pas spontanément en émettant un photon dans le milieu diélectrique. La pulsation plasma des

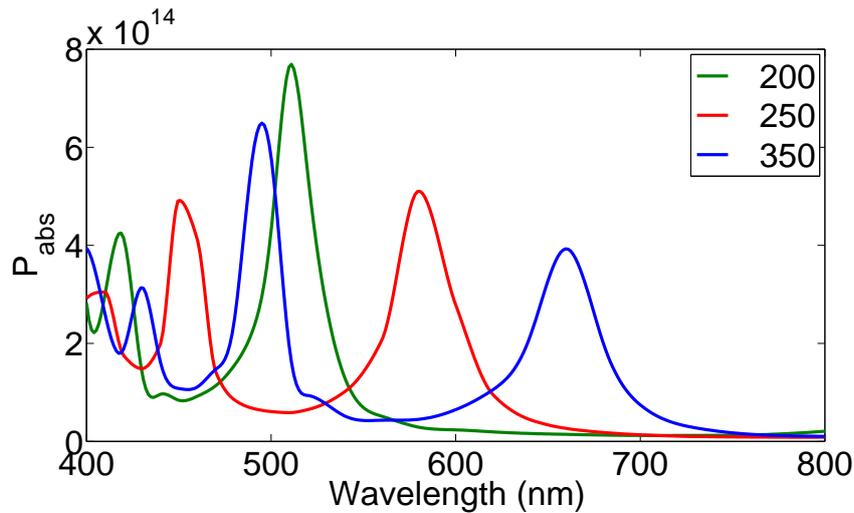


FIGURE 1.3 – Absorption dans le visible pour des antennes d’argent de longueur 200 nm, 250 nm et 300 nm, de largeur 100 nm et de hauteur 35 nm posées sur un substrat de silice. Ces courbes d’absorption sont obtenues par des simulations par éléments finis de la réponse linéaire d’antennes excitée par une source dipolaire (les simulations seront détaillées plus loin).

métaux est de l’ordre de  $1 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , et donc pour des pulsations plus faibles que la pulsation plasma (i.e. pour des longueurs d’onde supérieures à 200 nm), il n’y a pas de couplage entre une onde dans un matériau en métal et une onde plane. Pour permettre le couplage plasmon/onde plane, il faut structurer la surface pour rompre localement l’invariance de translation imposant la conservation de  $k_{\parallel}$  [4]. De même, remarquons que lorsque l’on considère des particules dont la taille est proche de la longueur d’onde, la rupture de l’invariance de translation permet le couplage entre une onde plane et un plasmon de surface. La figure 1.3 montre la présence de ces modes dans une antenne d’argent, alors que la présence de phénomènes oscillatoires propagatifs n’est pas autorisée dans la gamme de longueur d’onde du visible. La multiplicité des modes ainsi que leur dépendance avec la longueur de la structure montrent que les antennes peuvent être vues comme des cavités résonantes supportant des phénomènes oscillatoires.

La partie suivante décrit une méthode pour expliciter les solutions de l’équation du champ électrique dans le cas analytiquement solvable d’une sphère de matière. Il sera montré en particulier que des plasmons de surface localisés (LSP) peuvent exister dans des particules de taille proche de la longueur d’onde, et que leurs fréquences de résonance sont sensibles à la taille de la particule.

## 1.3 Les modes plasmoniques des particules sphériques

### 1.3.1 Théorie de Mie

Après avoir considéré le cas des milieux homogènes puis celui des interfaces planes entre deux milieux, nous décrivons à présent le cas des particules de taille  $\sim 100 \text{ nm}$ .

Nous proposons dans cette partie de mettre en évidence les couplages entre une onde plane et les modes propres électromagnétiques d'une sphère diélectrique ou métallique.

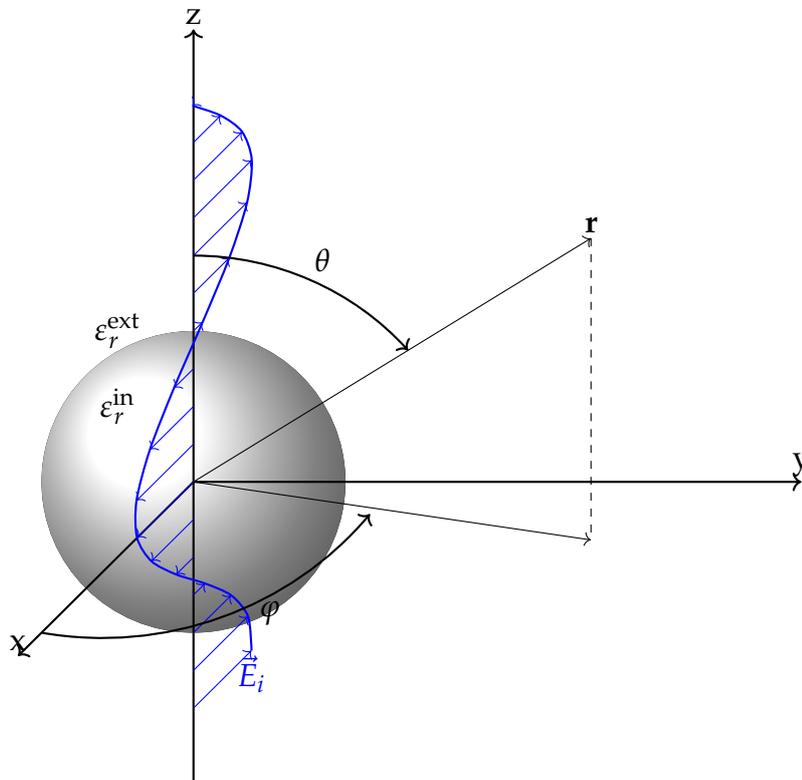


FIGURE 1.4 – Sphère de permittivité diélectrique  $\epsilon_r^{\text{in}}$  plongée dans un milieu de permittivité diélectrique  $\epsilon_r^{\text{ext}}$ . L'excitation est réalisée par une onde plane se propageant selon  $z$  polarisée selon  $x$ . Les coordonnées polaires  $(r, \theta, \varphi)$  sont représentées.

Considérons une sphère diélectrique de rayon  $a$  excitée par une onde plane polarisée selon  $x$  se propageant selon  $z$  dans un milieu de permittivité diélectrique  $\epsilon_r^{\text{ext}}$ . La permittivité diélectrique de la sphère est notée  $\epsilon_r^{\text{in}}$ . La figure 1.4 décrit le système étudié. Par la suite, on référencera toutes les grandeurs physiques (champ électrique et magnétique, permittivité diélectrique) de la même manière par *in*—pour intérieur—si elles sont évaluées dans la sphère, ou par *ext*—pour extérieur—si elles sont évaluées dans le milieu extérieur. On notera  $\epsilon_r$  la permittivité du milieu dépendant des coordonnées. En particulier,  $\epsilon_r(\|\mathbf{r}\| > a) = \epsilon_r^{\text{in}}$  et  $\epsilon_r(\|\mathbf{r}\| < a) = \epsilon_r^{\text{ext}}$ . Nous appellerons respectivement  $\mathbf{E}_i$ ,  $\mathbf{E}_p$  et  $\mathbf{E}_s$  les champs *incident*, *dans la sphère* et *diffusé* (scattered). Remarquons que le champ à l'extérieur de la sphère  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  est par définition égal à  $\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s$ .

Compte-tenu des symétries du problème, nous utiliserons les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  pour décrire le système (voir la figure 1.4). Dans ce système de coordonnées, le champ électrique incident s'écrit

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_{0,i} \cdot e^{i(kr \cos(\theta) - \omega t)} \mathbf{u}_x \quad (1.28)$$

Nous cherchons une solution périodique par rapport au temps, de pulsation  $\omega$ . En notation complexe, les champs induits  $\mathbf{E}_p$  et  $\mathbf{E}_s$  vérifient les deux équations de propagations

$$\Delta \mathbf{E}_p + \frac{\varepsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_p = 0 \quad , \quad \text{pour } \|\mathbf{r}\| < a \quad (1.29)$$

$$\Delta \mathbf{E}_s + \frac{\varepsilon_r^{\text{ext}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_s = 0 \quad , \quad \text{pour } \|\mathbf{r}\| > a \quad (1.30)$$

Bohren et Huffman [5] montrent que les solutions des équations 1.29 et 1.30 peuvent s'exprimer sous la forme d'une somme d'*harmoniques vectorielles sphériques* :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi) \quad (1.31)$$

$$\mathbf{N} = \frac{c \nabla \times \mathbf{M}}{\omega \sqrt{\varepsilon_r}} \quad (1.32)$$

où  $\mathbf{r}$  est le vecteur des coordonnées et  $\psi$  est une fonction scalaire appelée *fonction génératrice* des harmoniques vectorielles  $\mathbf{M}$  et  $\mathbf{N}$ .  $\psi(r, \theta, \varphi)$  vérifie

$$\Delta \psi + \varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} \psi = 0 \quad (1.33)$$

Compte-tenu des symétries du système, on peut séparer les variables  $r, \theta, \varphi$  dans l'expression de  $\psi$ . La résolution des trois équations différentielles que vérifie  $\psi$  conduit à deux familles de solutions :

$$\left\{ \psi_{e,\ell,m} = \cos(m\varphi) P_\ell^m(\cos(\theta)) z_\ell \left( \sqrt{\varepsilon_r} \frac{\omega}{c} r \right) \middle| \ell \geq m > 0 \right\} \quad (1.34)$$

$$\left\{ \psi_{o,\ell,m} = \sin(m\varphi) P_\ell^m(\cos(\theta)) z_\ell \left( \sqrt{\varepsilon_r} \frac{\omega}{c} r \right) \middle| \ell \geq m > 0 \right\} \quad (1.35)$$

Les  $P_\ell^m$  sont les polynômes associés de Legendre de degré  $\ell$  et d'ordre  $m$ . Les  $z_\ell$  sont des fonctions de Bessel sphériques de première, deuxième ou troisième espèce. L'indice  $e$  (resp.  $o$ ) renvoie aux fonctions paires—*even* (resp. impaires—*odd*) par rapport à  $\varphi$ . Une expression très générale des champs incident, dans la sphère et diffusé est alors :

$$\mathbf{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\ell=m}^{\infty} B_{e,\ell,m}^{(i)} \mathbf{M}_{e,\ell,m} + B_{o,\ell,m}^{(i)} \mathbf{M}_{o,\ell,m} + A_{e,\ell,m}^{(i)} \mathbf{N}_{e,\ell,m} + A_{o,\ell,m}^{(i)} \mathbf{N}_{o,\ell,m} \quad (1.36)$$

$$\mathbf{E}_p = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\ell=m}^{\infty} B_{e,\ell,m}^{(p)} \mathbf{M}_{e,\ell,m} + B_{o,\ell,m}^{(p)} \mathbf{M}_{o,\ell,m} + A_{e,\ell,m}^{(p)} \mathbf{N}_{e,\ell,m} + A_{o,\ell,m}^{(p)} \mathbf{N}_{o,\ell,m} \quad (1.37)$$

$$\mathbf{E}_s = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\ell=m}^{\infty} B_{e,\ell,m}^{(s)} \mathbf{M}_{e,\ell,m} + B_{o,\ell,m}^{(s)} \mathbf{M}_{o,\ell,m} + A_{e,\ell,m}^{(s)} \mathbf{N}_{e,\ell,m} + A_{o,\ell,m}^{(s)} \mathbf{N}_{o,\ell,m} \quad (1.38)$$

Les  $\mathbf{M}_{\ell,m}$  et  $\mathbf{N}_{\ell,m}$  se déduisent des expressions 1.31, 1.32, 1.34 et 1.35. Les conditions de non divergence du champ électrique imposent de prendre les fonctions de Bessel sphériques de première espèce  $j_\ell$  pour  $\mathbf{E}_i$  et  $\mathbf{E}_p$ . On notera  $\mathbf{M}^{(1)}$  et  $\mathbf{N}^{(1)}$  les harmoniques sphériques correspondantes. De même, il faut prendre les fonctions de Bessel

sphériques de troisième espèce  $h_\ell^{(1)}$  (correspondant à des ondes se propageant depuis la sphère) pour  $\mathbf{E}_s$ . On notera  $\mathbf{M}^{(3)}$  et  $\mathbf{N}^{(3)}$  ces harmoniques.

Les règles de symétrie réduisent le nombre de coefficients non nuls de l'expression 1.36 aux seuls  $B_{o,\ell,m}^{(i)}$  et  $A_{e,\ell,m}^{(i)}$ . Pour déduire l'expression de ces coefficients, il faut développer l'onde plane 1.28 en une somme d'harmoniques sphériques :

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{\ell=1}^{\infty} i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} \left( \mathbf{M}_{o,\ell,m}^{(1)} - i\mathbf{N}_{e,\ell,m}^{(1)} \right) \quad (1.39)$$

$$\mathbf{B}_i = -\frac{E_0}{c} \sum_{\ell=1}^{\infty} i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} \left( \mathbf{M}_{e,\ell,m}^{(1)} + i\mathbf{N}_{o,\ell,m}^{(1)} \right) \quad (1.40)$$

Ce traitement analytique peut être étendu à n'importe quel type d'excitation (faisceau gaussien, onde évanescente, etc.) en développant en ondes planes l'expression du champ associé. Dans notre cas d'étude, l'expression des champs  $\mathbf{E}_s$  et  $\mathbf{E}_p$  est explicitée à partir de la condition aux limites dans laquelle on injecte les expressions 1.37, 1.38, 1.39 et 1.40 :

$$\mathbf{E}_p = E_0 \sum_{\ell=1}^{\infty} i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} \left( c_\ell \mathbf{M}_{o,\ell,m}^{(1)} - id_\ell \mathbf{N}_{e,\ell,m}^{(1)} \right) \quad (1.41)$$

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{\ell=1}^{\infty} i^\ell \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} \left( ia_\ell \mathbf{N}_{e,\ell,m}^{(3)} - b_\ell \mathbf{M}_{o,\ell,m}^{(3)} \right) \quad (1.42)$$

où  $a_\ell$ ,  $b_\ell$ ,  $c_\ell$  et  $d_\ell$  sont des coefficients dépendant du ratio  $x = 2\pi n^{\text{ext}} a / \lambda$  et de  $\zeta = n^{\text{in}} / n^{\text{ext}}$  où  $n^{\text{in}} = \sqrt{\epsilon_r^{\text{in}}}$  (resp.  $n^{\text{ext}} = \sqrt{\epsilon_r^{\text{ext}}}$ ) est l'indice optique de la particule (resp. du milieu environnant).

$$a_\ell = \frac{\zeta^2 j_\ell(\zeta x) [x j_\ell(x)]' - j_\ell(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'}{\zeta^2 j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - h_\ell^{(1)}(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'} \quad (1.43)$$

$$b_\ell = \frac{j_\ell(\zeta x) [x j_\ell(x)]' - j_\ell(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'}{j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - h_\ell^{(1)}(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'} \quad (1.44)$$

$$c_\ell = \frac{j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - h_\ell^{(1)}(x) [x j_\ell(x)]'}{j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - h_\ell^{(1)}(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'} \quad (1.45)$$

$$d_\ell = \frac{\zeta j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - \zeta h_\ell^{(1)}(x) [x j_\ell(x)]'}{\zeta^2 j_\ell(\zeta x) [x h_\ell^{(1)}(x)]' - h_\ell^{(1)}(x) [\zeta x j_\ell(\zeta x)]'} \quad (1.46)$$

**Remarque :** Les expressions 1.41 et 1.42 signifient que l'expression des champs induits par le diélectrique peut être développée en modes (indiqués  $\ell$ ). Le mode  $\mathbf{M}_{o,\ell,m}$  (correspondant à un champ électrique perpendiculaire à  $\mathbf{r}$ ) est appelé *transverse électrique*. C'est la composante multipolaire magnétique à  $\ell$  pôles. Le mode  $\mathbf{N}_{e,\ell,m}$  (correspondant à un champ magnétique perpendiculaire à  $\mathbf{r}$ ) est appelé *transverse magnétique*. C'est la composante multipolaire électrique. Mentionnons que les modes

propres des particules diélectriques sphériques sont usuellement appelé *modes de Mie* tandis que les modes des particules métalliques sont nommés *modes plasmoniques* ou *plasmons de surface localisés*.

Les coefficients  $a_\ell$ ,  $b_\ell$ ,  $c_\ell$  et  $d_\ell$  quantifient le couplage entre les différents modes du champ électrique et l'onde plane. Bien qu'à une fréquence donnée, tous les modes sont présents, la dépendance des coefficients  $a_\ell$ ,  $b_\ell$ ,  $c_\ell$  et  $d_\ell$  avec la fréquence rend souvent un mode prédominant par rapport aux autres. Remarquons que, dans le cas particulier  $a \ll \lambda$ , le coefficient de couplage avec le mode électrique dipolaire possède une expression simple

$$a_1 = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (1.47)$$

Cela implique que pour  $\varepsilon_r = -2$ , le couplage entre une onde plane et le mode dipolaire électrique est très important.

En pratique, une étude de la diffusion par les particules ne permet pas de connaître directement les valeurs des coefficients de couplages des modes. Pour avoir une information sur le ou les mode(s) excité(s) à une fréquence donnée, il faut s'intéresser aux sections efficaces. La *section efficace de diffusion*  $C_{\text{sca}}$  (resp. la *section efficace d'absorption*  $C_{\text{abs}}$ ) se définit comme le ratio de la puissance du champ diffusée par la particule (resp. la puissance absorbée par la particule) sur l'intensité du champ incident. La *section efficace d'extinction*  $C_{\text{ext}}$  est la somme de la section efficace d'absorption et de la section efficace de diffusion (elle traduit la quantité de photon d'excitation qui interagit avec la structure). On peut montrer que [5] :

$$C_{\text{sca}} = \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right)^2 \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 1) (|a_\ell|^2 + |b_\ell|^2) \quad (1.48)$$

$$C_{\text{ext}} = \left( \frac{2\pi c}{\omega} \right)^2 \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell + 1) (\Re(a_\ell + b_\ell)) \quad (1.49)$$

### 1.3.2 Etude d'une sphère d'argent

Illustrons les notions de modes et de section efficace sur l'exemple d'une sphère d'argent de rayon 50 nm dans le vide. La figure 1.5 illustre la dépendance en longueur d'onde des coefficients dipolaire électrique  $a_1$  et quadripolaire électrique  $a_2$ . Remarquons d'abord la présence de deux résonances à 350 et 390 nm associées aux modes dipolaire et quadripolaire électriques. Si on considère la section efficace d'extinction présentée dans la figure 1.5(b), on observe bien deux maxima locaux correspondant à ces deux modes propres. Le calcul des sections efficaces d'absorption et de diffusion donne davantage d'information sur la nature des modes : la section efficace de diffusion de la sphère d'argent à 393 nm est plusieurs fois supérieure à la section de la particule, tandis que la section efficace d'absorption est faible. Ce mode est donc un *mode clair*, c'est-à-dire un mode qui se couple fortement avec une onde plane. L'analyse du mode quadripolaire (nécessitant de retrancher la contribution du mode dipolaire) montre une forte absorption et une faible diffusion caractéristique des *modes sombres*.

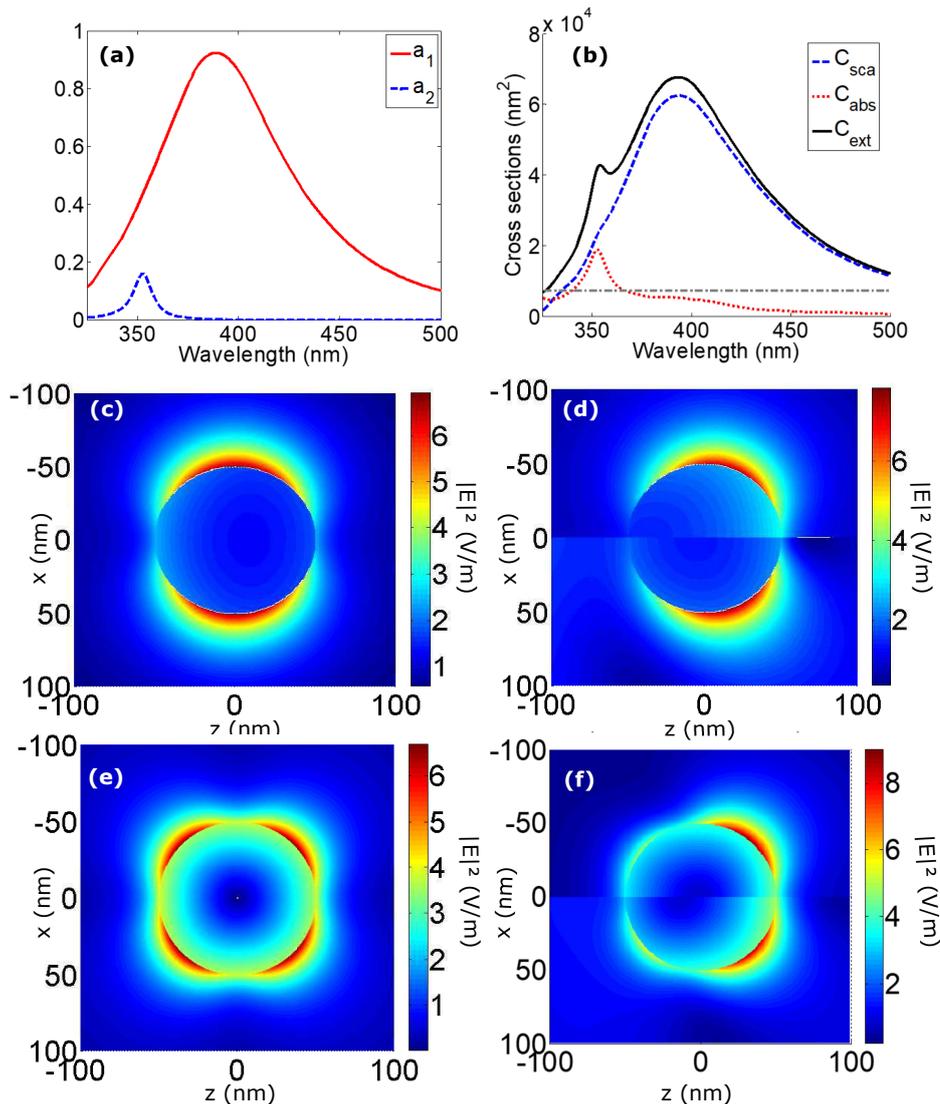


FIGURE 1.5 – (a) Coefficient de couplage aux modes dipolaires ( $a_1$ , trait plein) et quadripolaire ( $a_2$ , trait en pointillés) électrique d’une sphère d’argent de 50 nm de rayon. (b) Section efficace de diffusion (trait pointillé large), d’absorption (trait pointillé fin), et d’extinction (trait plein) calculées sur la même sphère; trait pointillés-tirets : section de la particule. (c) Cartographie de la norme au carré du champ associé au mode dipolaire électrique excité par une onde plane d’amplitude 1 V/m. (d - partie supérieure ( $x < 0$ )) Amplitude au carré du champ totale au voisinage de la résonance du mode dipolaire électrique  $\lambda = 393$  nm. (d - partie inférieure ( $x > 0$ )) Amplitude au carré du champ diffusée à  $\lambda = 393$  nm. (e) Champ du mode quadripolaire électrique excité par une onde plane d’amplitude 1 V/m. (f - partie supérieure ( $x < 0$ )) Amplitude au carré du champ totale au voisinage de la résonance du mode quadripolaire électrique  $\lambda = 343$  nm. (d - partie inférieure ( $x > 0$ )) Amplitude au carré du champ diffusée à  $\lambda = 343$  nm.

L’allure des sections efficaces montre que les résonances ne sont pas très piquées. Le facteur de qualité associé au mode dipolaire (resp. quadripolaire) est de l’ordre de 1 (resp. 10). Ce faible facteur de qualité, due à un caractère diffusif fort pour le

mode dipolaire et une forte absorption pour le mode quadripolaire, fait des nanostructures métalliques de mauvaises structures résonantes comparées aux microcavités optiques, dont le facteur de qualité dépasse usuellement 1000 [6]. Cependant, le champ proche est augmenté de façon significative au voisinage de la surface de la sphère aux fréquences des modes propres. Cette propriété fait des structures plasmoniques des objets intéressants pour exalter localement le champ électrique.

Les figures 1.5(c,d) présentent la cartographie de la norme au carré du champ électrique à 393 nm dans deux configurations : (c) la contribution dipolaire, et (d) l'allure du champ total (sans sélection de mode). On reconnaît le mode dipolaire à la présence de deux lobes de part et d'autre de la sphère. Comme cela a été observé lors de l'étude des sections efficaces, ce mode est significativement dominant à 393 nm comme le montre la comparaison des figures 1.5(c) et (d) tant en terme de topologie du champ qu'en amplitude.

Le mode quadripolaire à la longueur d'onde 353 nm (figure 1.5(e)) présente quatre lobes caractéristiques [7]. Remarquons que la topologie du champ total présente une asymétrie marquée selon l'axe  $x$ . Là encore, cela peut être expliqué par l'étude des sections efficaces : la réponse optique à cette longueur d'onde n'est pas purement quadripolaire, et possède aussi une forte contribution dipolaire. En effet, le mode dipolaire est spectralement très large, et le champ associé interfère avec celui du mode quadripolaire. La rupture de symétrie est une conséquence de l'accord de phase entre les deux lobes dipolaires et les deux lobes de droite quadripolaire, tandis que le mode dipolaire et le mode quadripolaire interfèrent destructivement pour les deux lobes de gauche. L'exaltation totale du champ proche est donc due à la résonance quadripolaire, à la forte réponse dipolaire, et à l'interférence constructive entre les deux modes excités.

Dans les deux configurations, le champ proche est exalté d'un facteur  $\sim 2.5$  au voisinage de l'interface métal/vide. Cette caractéristique des résonances plasmoniques peut être exploitée pour exalter certains phénomènes optiques, en particulier non-linéaires, par nature très faibles (chapitre 2 et 3). Cependant, les particules sphériques ont plusieurs désavantages : (i) elles ne possèdent qu'un seul paramètre ajustable, le rayon  $a$ , jouant sur la position des résonances, et (ii) le facteur de qualité du mode dipolaire est faible, d'où un recouvrement avec le mode quadripolaire. Or dans les chapitres 2 et 3, nous allons voir qu'il est nécessaire d'avoir des structures plasmoniques dont l'écart entre résonances est accordable, afin de stimuler l'exaltation du champ sur deux fréquences données. La finesse des résonance sera aussi un critère dans le choix des structures utilisées. Cela suggère l'emploi de particule à la forme plus allongée, de forme plus proche de cavités optiques.

Nous avons présenté une résolution analytique de la réponse optique d'une sphère dans un cas très général. Les différents couplages entre modes propres de la sphère et une onde plane peuvent être analytiquement calculés. On en déduit une expression exacte pour les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction. De façon générale, une telle résolution analytique n'est cependant pas possible pour une particule de forme arbitraire. L'étude des modes propres nécessite alors une mesure des sections efficaces ou une modélisation numérique. L'objet de la suite de ce chapitre est de mener une étude numérique s'affranchissant des contraintes géométriques de

la théorie de Mie.

## 1.4 Simulation numérique

L'étude des structures plasmoniques à l'échelle de la particule unique soulève plusieurs difficultés expérimentales — observation, construction, reproductibilité. Une démarche prospective basée sur une approche numérique permet d'évaluer en amont les paramètres pertinents — taille et forme —, pour faciliter ensuite l'approche expérimentale. Dans la partie 1.4.1, nous présentons dans les grandes lignes la méthode numérique, puis nous décrivons dans la partie 1.4.2 comment nous implémentons le champ d'excitation. Enfin, dans la partie 1.4.3, nous présentons la réponse linéaire d'une antenne métallique calculée numériquement.

### 1.4.1 Méthode numérique

Dans la partie 1.3, le champ électrique est défini de façon distincte selon qu'on le considère à l'intérieur de la particule ( $\mathbf{E}^{\text{in}} = \mathbf{E}_p$ ) ou dans le milieu environnant ( $\mathbf{E}^{\text{ext}} = \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_i$ ). Ici, nous adoptons un formalisme différent mais équivalent en considérant que la particule est plongée dans un champ électromagnétique « de fond »  $\mathbf{E}_{\text{bg}}$ , et génère un champ diffusé  $\mathbf{E}_s$ , ces deux champs étant définis aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur de la particule. Nous indiquerons bg—*background* (resp. s—*scattered*) les grandeurs dites « de fond » (resp. liées à la présence de la particule).  $\mathbf{E}_{\text{bg}}$  (resp.  $\mathbf{B}_{\text{bg}}$ ) est le champ électrique (resp. magnétique) en l'absence de particule mais en présence du substrat et des éléments de la ligne d'excitation. Le champ total s'écrit  $\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{bg}} + \mathbf{E}_s$  en tout point du système. Le passage d'un formalisme à l'autre se fait en appliquant l'identité

$$\mathbf{E}_p^{\text{mie}} = \mathbf{E}_{\text{bg}} + \mathbf{E}_s \quad \text{dans la particule} \quad (1.50)$$

$$\mathbf{E}_s^{\text{mie}} = \mathbf{E}_s \quad \text{hors de la particule} \quad (1.51)$$

$$\mathbf{E}_i^{\text{mie}} = \mathbf{E}_{\text{bg}} \quad \text{hors de la particule} \quad (1.52)$$

L'enjeu ici est de trouver le champ diffusé  $\mathbf{E}_s$  par la particule avec pour contraintes :

1. le champ électromagnétique total doit vérifier les équations de Maxwell dans la particule

$$\Delta \mathbf{E}_{\text{tot}} + \frac{\epsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{tot}} = 0, \quad \text{dans la particule} \quad (1.53)$$

$$\Delta \mathbf{E}_{\text{tot}} + \frac{\epsilon_r^{\text{ext}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{tot}} = 0, \quad \text{hors de la particule} \quad (1.54)$$

2. les conditions aux limites imposent la continuité du champ électrique parallèle à la surface  $\mathbf{E}_{\text{tot},\parallel}$  et du vecteur déplacement perpendiculaire à la surface  $\mathbf{D}_{\perp} = \epsilon_r \mathbf{E}_{\text{tot},\perp}$ .

$$E_{\text{tot},\parallel}(\mathbf{r}^-) = E_{\text{tot},\parallel}(\mathbf{r}^+) \quad (1.55)$$

$$\epsilon_r^{\text{in}} \mathbf{E}_{\text{tot},\perp}(\mathbf{r}^-) = \epsilon_r^{\text{ext}} \mathbf{E}_{\text{tot},\perp}(\mathbf{r}^+) \quad (1.56)$$

En développant  $\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{bg}} + \mathbf{E}_s$  on en déduit

$$\Delta \mathbf{E}_s + \frac{\varepsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_s = \underbrace{-\Delta \mathbf{E}_{\text{bg}} - \frac{\varepsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{bg}}}_{\text{terme de source}}, \quad \text{dans la particule} \quad (1.57)$$

$$\Delta \mathbf{E}_s + \frac{\varepsilon_r^{\text{ext}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_s = -\Delta \mathbf{E}_{\text{bg}} - \frac{\varepsilon_r^{\text{ext}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{bg}} = 0, \quad \text{hors de la particule} \quad (1.58)$$

$$E_{s,\parallel}(\mathbf{r}^-) - E_{s,\parallel}(\mathbf{r}^+) = -\left(E_{\text{bg},\parallel}(\mathbf{r}^-) - E_{\text{bg},\parallel}(\mathbf{r}^+)\right) = 0, \quad \text{aux interfaces} \quad (1.59)$$

$$\varepsilon_r^{\text{in}} \mathbf{E}_{s,\perp}(\mathbf{r}^-) - \varepsilon_r^{\text{ext}} \mathbf{E}_{s,\perp}(\mathbf{r}^+) = \varepsilon_r^{\text{in}} \mathbf{E}_{\text{bg},\perp}(\mathbf{r}^-) - \varepsilon_r^{\text{ext}} \mathbf{E}_{\text{bg},\perp}(\mathbf{r}^+), \quad \text{aux interfaces} \quad (1.60)$$

Remarquons que les équations 1.57 et 1.58 vérifiées par le champ diffusé sont des équations de propagation de la lumière avec un terme source  $-\Delta \mathbf{E}_{\text{bg}} - \frac{\varepsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{bg}}$ . Par définition, le champ de fond (c'est-à-dire le champ total en l'absence de particule) vérifie l'équation de propagation de la lumière à l'extérieur de la particule, mais pas à l'intérieur. Par conséquent,  $-\Delta \mathbf{E}_{\text{bg}} - \frac{\varepsilon_r^{\text{ext}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{bg}} = 0$  tandis que  $-\Delta \mathbf{E}_{\text{bg}} - \frac{\varepsilon_r^{\text{in}}}{c^2} \omega^2 \mathbf{E}_{\text{bg}} \neq 0$ . De plus, le champ de fond ne présente pas de discontinuité à l'interface entre la particule et le milieu environnant, donc  $E_{\text{bg},\parallel}(\mathbf{r}^-) - E_{\text{bg},\parallel}(\mathbf{r}^+) = 0$  i.e. la composante du champ diffusé tangentielle aux surfaces est continue aux interfaces.

Numériquement, le volume de simulation est de taille finie. C'est une sphère, de rayon  $\sim 1 \mu\text{m}$ , suffisamment grande pour que la paroi soit distante de la structure simulée d'au moins  $\lambda/4$ . Pour simuler un environnement infini malgré le volume simulé fini, le système simulé est entouré d'une PML—*Perfectly Matched Layer* : une coquille dont l'indice diverge progressivement au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface externe. Ainsi, les champs électromagnétiques émis vers l'extérieur se propagent sans subir de réflexion au niveau du bord du volume de simulation (c'est équivalent à simuler un chemin optique infini). Par une méthode d'éléments finis implémentée avec Comsol Multiphysics®, on peut trouver une solution approchée  $\mathbf{E}_s$  des équations 1.58 et 1.57 avec un raccord aux interfaces imposé par 1.59, 1.60, et la PML.

Nous n'avons jusqu'à présent pas décrit le milieu extérieur. L'environnement de la particule se compose d'une interface entre un substrat et un milieu homogène (appelé *milieu de transmission*). La particule est posée sur l'interface, du côté du milieu de transmission. La figure 1.6 détaille une vue en coupe du milieu simulé. Le champ de fond correspond au champ induit par la source au voisinage de cette interface. La suite décrit l'implémentation d'une excitation par un laser focalisé depuis le substrat.

## 1.4.2 Champ d'excitation d'un laser focalisé

Le champ de fond  $\mathbf{E}_{\text{bg}}$  peut prendre différentes expressions selon que l'on considère une excitation par une onde plane, un laser, un dipôle, etc. Ici, nous décrivons comment est défini le champ d'excitation obtenu en focalisant un laser de longueur d'onde et de polarisation données. L'excitation se fait par le substrat.

La ligne d'excitation consiste en un objectif à immersion de forte ouverture numérique (NA = 1.3). En amont de l'objectif, nous définissons la distribution du champ

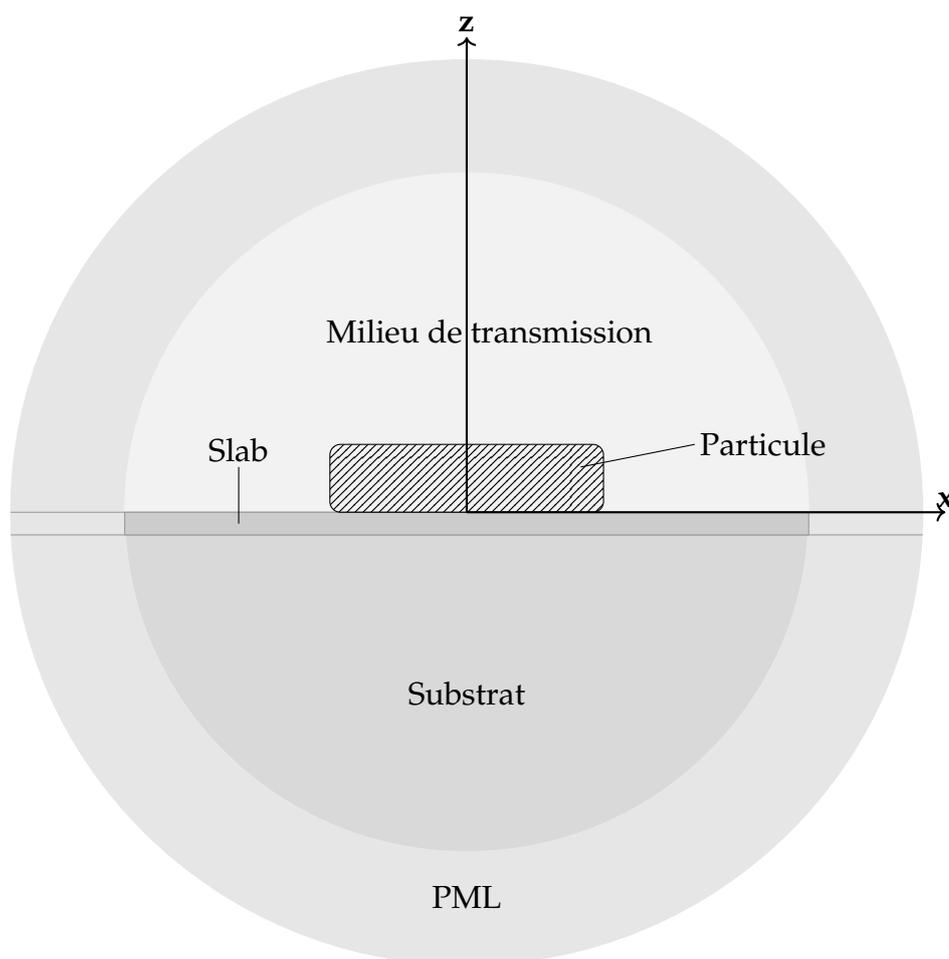


FIGURE 1.6 – Vue en coupe schématique du système simulé. Les différentes teintes de gris correspondent aux différents milieux diélectriques. La couronne extérieure est une section 2D de la PML (perfectly matched layer), une coquille sphérique dont l'indice optique, progressivement divergent, empêche les réflexions sur les bords du volume de simulation. La zone hachurée correspond à la particule métallique.

électrique dans un plan orthogonal à la direction de propagation. Dans le cas d'un faisceau gaussien, l'amplitude du champ a pour expression  $\mathbf{E}_{\text{laser}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{-|\mathbf{r}|^2/w_0^2}$  où  $w_0$  est le waist du laser. Dans la configuration que nous voulons modéliser, nous maximisons la puissance transmise par l'objectif tout en optimisant la résolution spatiale au niveau du point de focalisation en se plaçant dans le cas où le laser éclaire toute la pupille d'entrée :  $w_0 = R_{\text{obj}}$  le rayon de l'objectif. Le rayon de l'objectif s'exprime en fonction de la focale de l'objectif  $f$ , de l'indice  $n$  de l'huile d'immersion et de l'ouverture numérique NA comme  $R_{\text{obj}} = f\text{NA}/n$ . La coordonnée d'espace  $\mathbf{r}$  est définie sur une grille de côté  $2R_{\text{obj}}$  et de pas  $R_{\text{obj}}/50$  avec la contrainte  $|\mathbf{r}|^2 \leq R_{\text{obj}}^2$ .

Pour simuler un laser réaliste de puissance  $P_{\text{laser}}$  donnée, il faut que l'amplitude

du champ électrique en sortie du laser vérifie

$$\int \frac{1}{2} \epsilon_0 c \left\| \mathbf{E}_0 e^{-|r|^2/w_0^2} \right\|^2 dS = P_{\text{laser}} \quad (1.61)$$

où on intègre sur la surface de l'objectif. Cette condition impose :

$$\|\mathbf{E}_0\| = \sqrt{P_{\text{laser}} / \int \frac{1}{2} \epsilon_0 c \left| e^{-|r|^2/w_0^2} \right|^2 dS} \quad (1.62)$$

À ce stade, la polarisation du champ d'excitation n'a pas encore été définie. La direction de propagation est choisie selon  $z$  et on se place dans l'approximation paraxiale en amont de l'objectif :  $E_{0,z} \simeq 0$ . La polarisation dans le plan  $Oxy$  est choisie linéaire en sortie du laser : on appelle  $\theta_{\text{pol}}$  l'angle formé entre l'axe  $Ox$  et  $\mathbf{E}_0$

$$E_x = \|\mathbf{E}_0\| \cos(\theta_{\text{pol}}) e^{i(-\omega t + kz + \psi)} + \text{c.c.} \quad (1.63)$$

$$E_y = \|\mathbf{E}_0\| \sin(\theta_{\text{pol}}) e^{i(-\omega t + kz + \psi)} + \text{c.c.} \quad (1.64)$$

où  $k = 2\pi/\lambda$  (le milieu avant l'objectif est d'indice unitaire) et  $\omega = 2\pi c/\lambda$ . Compte tenu de la portée de Rayleigh  $z = \pi w_0^2/\lambda \sim 10$  m qui traduit la distance caractéristique d'élargissement du faisceau laser, le profil spatial de l'amplitude du champ électrique est supposé inchangé lors de la propagation (de l'ordre du mètre) depuis le laser jusqu'à l'objectif. La phase  $\psi$  et l'origine des  $z$  sont choisies de sorte que l'expression complexe du champ électrique s'écrive  $\mathbf{E}_{\text{laser}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_{\text{laser}}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$  juste avant la focalisation par l'objectif.

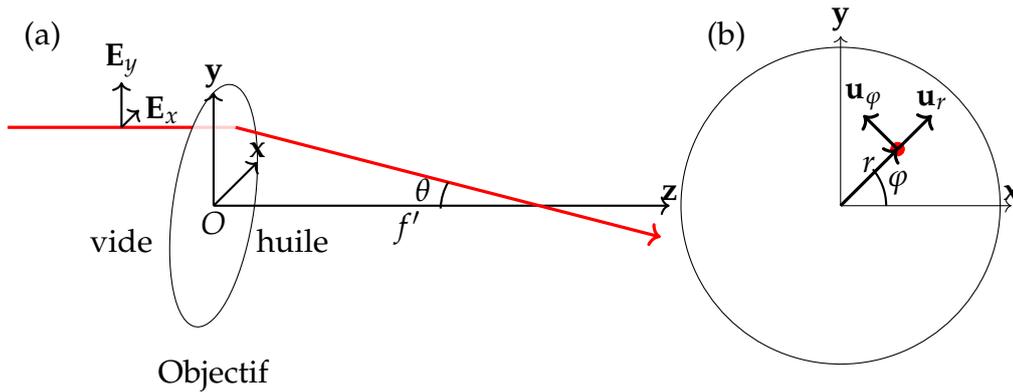


FIGURE 1.7 – Schéma de la focalisation d'un rayon lumineux (en rouge) par un objectif (a) vu en perspective et (b) représenté dans le plan  $Oxy$ . Le point d'intersection entre le rayon lumineux et l'objectif est repéré par ses coordonnées  $(r, \varphi)$  dans le plan  $Oxy$ . L'angle entre le rayon lumineux et l'axe  $Oz$  est appelé  $\theta$ .

Après focalisation par l'objectif (voir figure 1.7), on exprime le champ noté  $\mathbf{E}^{(f)}$  dans l'espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  au niveau du point focal en suivant [7] :

$$E_x^{(f)}(\mathbf{k}) = \frac{-if \exp(i\|\mathbf{k}\|f)}{2\pi k_z} \sqrt{\frac{n_{\text{vide}}}{n_{\text{huile}}}} \sqrt{\cos(\theta)} (-\sin(\varphi)E^s(\mathbf{r}) + \cos(\varphi)\cos(\theta)E^p(\mathbf{r})) \quad (1.65)$$

$$E_y^{(f)}(\mathbf{k}) = \frac{-if \exp(i\|\mathbf{k}\|f)}{2\pi k_z} \sqrt{\frac{n_{\text{vide}}}{n_{\text{huile}}}} \sqrt{\cos(\theta)} (\cos(\varphi)E^s(\mathbf{r}) + \sin(\varphi)\cos(\theta)E^p(\mathbf{r})) \quad (1.66)$$

$$E_z^{(f)}(\mathbf{k}) = \frac{-if \exp(i\|\mathbf{k}\|f)}{2\pi k_z} \sqrt{\frac{n_{\text{vide}}}{n_{\text{huile}}}} \sqrt{\cos(\theta)} (\sin(\theta)E^p(\mathbf{r})) \quad (1.67)$$

où les champs  $E^s$  (pour polarisé  $s$ ) et  $E^p$  (pour polarisé  $p$ ) sont les projections de  $E_x \mathbf{u}_x$  et  $E_y \mathbf{u}_y$  dans la base  $(\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\varphi)$  :

$$E^s(\mathbf{r}) = -\sin(\varphi)E_x(\mathbf{r}) + \cos(\varphi)E_y(\mathbf{r}) \quad (1.68)$$

$$E^p(\mathbf{r}) = \cos(\varphi)E_x(\mathbf{r}) + \sin(\varphi)E_y(\mathbf{r}) \quad (1.69)$$

Notons que les expressions 1.65, 1.66 et 1.67 du champ focalisé présentent un facteur  $\sqrt{\cos(\theta)}$  qui, en raison de la forte ouverture numérique de l'objectif que l'on souhaite simuler, est supposé différent de 1. L'expression des champs dans l'espace des vecteurs d'ondes est utile lorsque l'on veut implémenter les différentes transformations optiques (propagations, réflexions, transmissions) détaillées dans le paragraphe suivant. Nous n'exprimons donc pas le champ dans l'espace réel à cette étape, mais uniquement au voisinage du point de focalisation.

Dans l'expression analytique de  $\mathbf{E}^{(f)}$ , le champ est supposé s'être propagé après l'objectif dans un milieu d'indice homogène, jusqu'au point de focalisation. Nous n'avons pas, jusqu'à présent, pris en compte la présence du substrat et d'éventuelles couches entre l'huile d'immersion et le point où est focalisé le laser. Pour cela, il faut « rétro-propager » le champ  $\mathbf{E}^{(f)}$  dans l'huile sur une distance égale à l'épaisseur du substrat (incluant une éventuelle couche mince en surface), pour ensuite le re-propager en direction du point de focalisation. Cette transformation consiste à implémenter la présence de l'interface huile/substrat puis la propagation dans un substrat épais optiquement suivie d'une transmission à l'interface substrat/milieu de transmission (ou bien éventuellement une transmission substrat  $\rightarrow$  couche mince  $\rightarrow$  milieu de transmission). Enfin, le faisceau est propagé dans le milieu de transmission jusqu'au point de focalisation.

Trois types de transformations optiques interviennent ici :

1. La propagation sur une distance  $d$  dans un milieu homogène d'indice  $n$  est implémentée simplement en déphasant le champ électrique de  $k_z d$  i.e. en multipliant les composantes du champ électrique par un facteur  $\exp(ik_z d)$ . Dans la mesure où la propagation du laser se fait à  $z$  croissant, cette transformation intervient généralement sur une distance  $d > 0$  (propagation dans le substrat et dans le milieu de transmission), à l'exception de la rétro-propagation mentionnée dans le paragraphe précédent lors de laquelle  $d < 0$ .
2. La transmission par une interface plane est réalisée à partir des coefficients de transmission du champ électrique pour une interface entre deux milieux 1 et

2 [7] :

$$E_2^p = E_1^p \frac{2n_2n_1k_{1,z}}{n_2^2k_{1,z} + n_1^2k_{2,z}} \quad (1.70)$$

$$E_2^s = E_1^s \frac{2k_{1,z}}{k_{1,z} + k_{2,z}} \quad (1.71)$$

où  $k_{1,z} = \sqrt{(2\pi n_1/\lambda)^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2}$ ,  $k_{2,z} = \sqrt{(2\pi n_2/\lambda)^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2}$

3. La transmission par une couche mince d'épaisseur  $d$  et d'indice  $n_c$  entre un milieu 3 et un milieu 4 est implémentée en suivant [7]

$$E_4^p = E_3^p \frac{t_{3 \rightarrow c}^p t_{c \rightarrow 4}^p \exp(ik_{c,z}d)}{1 + r_{3 \rightarrow c}^p r_{c \rightarrow 4}^p \exp(2ik_{c,z}d)} \quad (1.72)$$

$$E_4^s = E_2^s \frac{t_{3 \rightarrow c}^s t_{c \rightarrow 4}^s \exp(ik_{c,z}d)}{1 + r_{3 \rightarrow c}^s r_{c \rightarrow 4}^s \exp(2ik_{c,z}d)} \quad (1.73)$$

où  $k_{c,z} = \sqrt{(2\pi n_c/\lambda)^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2}$ , et

$$t_{3 \rightarrow c}^p = \frac{2n_3n_c k_{3,z}}{n_c^2 k_{3,z} + n_3^2 k_{c,z}} \quad t_{3 \rightarrow c}^s = \frac{2k_{3,z}}{k_{3,z} + k_{c,z}} \quad (1.74)$$

$$t_{c \rightarrow 4}^p = \frac{2n_c n_4 k_{c,z}}{n_4^2 k_{c,z} + n_c^2 k_{4,z}} \quad t_{c \rightarrow 4}^s = \frac{2k_{c,z}}{k_{c,z} + k_{4,z}} \quad (1.75)$$

$$r_{3 \rightarrow c}^p = \frac{n_c^2 k_{3,z} - n_3^2 k_{c,z}}{n_c^2 k_{3,z} + n_3^2 k_{c,z}} \quad r_{3 \rightarrow c}^s = \frac{k_{3,z} - k_{c,z}}{k_{3,z} + k_{c,z}} \quad (1.76)$$

$$r_{c \rightarrow 4}^p = \frac{n_4^2 k_{c,z} - n_c^2 k_{4,z}}{n_4^2 k_{c,z} + n_c^2 k_{4,z}} \quad r_{c \rightarrow 4}^s = \frac{k_{c,z} - k_{4,z}}{k_{c,z} + k_{4,z}} \quad (1.77)$$

Après avoir implémenté toutes les transformations optiques décrivant la propagation du champ d'excitation, nous exprimons le champ électrique dans l'espace réel en calculant la transformée de Fourier spatiale inverse de  $\mathbf{E}$ .

Les méthodes mises en œuvre nous permettent de modéliser l'expression des champs de fond  $\mathbf{E}_{\text{bg}}$ ,  $\mathbf{B}_{\text{bg}}$  d'une laser de façon réaliste hors de l'approximation paraxiale. Notamment, il apparait une forte composante du champ polarisée suivant  $z$  (non représentée).

### 1.4.3 Réponse d'une antenne d'aluminium

Nous illustrons ici la méthode numérique sur l'exemple d'une antenne d'aluminium de forme parallélépipédique posée sur un substrat d'indice 1.518. L'antenne, de dimension  $225 \times 100 \times 35 \text{ nm}^3$ , est orientée selon l'axe  $x$ . Comme dans le cas d'une sphère, un parallélépipède de métal possède des modes plasmoniques. Afin de les localiser, j'ai calculé le spectre en absorption de cette structure dans la configuration où l'antenne est excitée par une source dipolaire placée à une de ses extrémités. Le choix et la localisation de la source ont été déterminés de sorte que le champ de fond

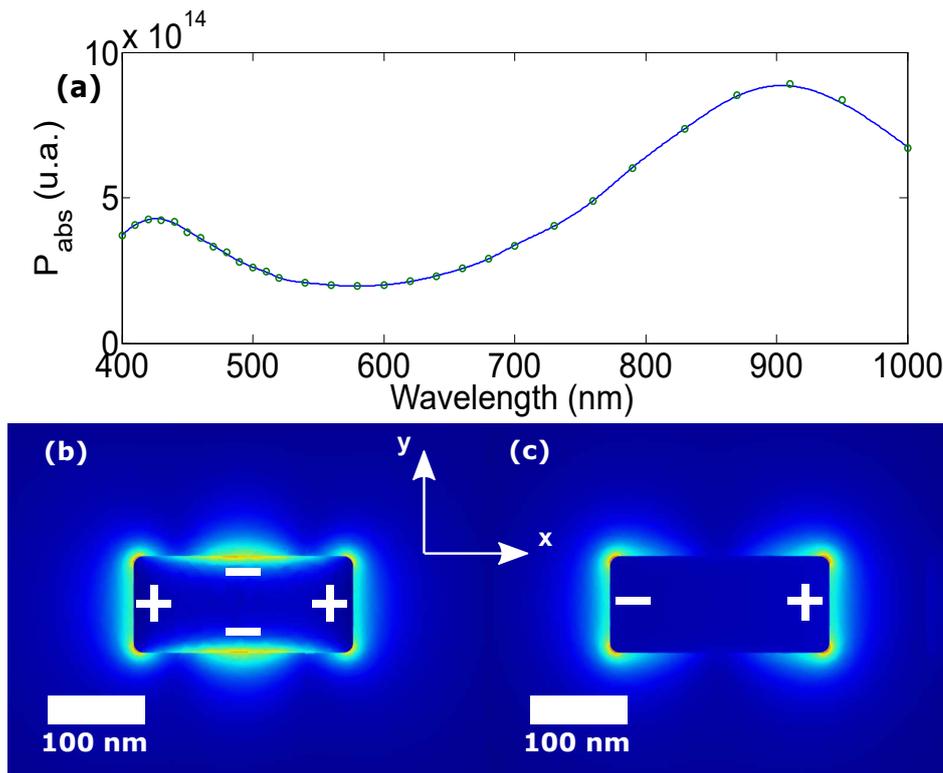


FIGURE 1.8 – (a) Spectre d’absorption d’une antenne d’aluminium de dimension  $225 \times 100 \times 35 \text{ nm}^3$ . La source de rayonnement est un dipôle localisé à l’une des extrémités de l’antenne. Norme du champ proche de cette antenne excitée à (c) 425 nm et (d) 850 nm. L’échelle de couleur est arbitraire. Le plan où est évalué le champ est parallèle au substrat, et passe par le centre de l’antenne.

ne présente pas de symétrie, afin d’exciter tous les modes, et en particulier les modes symétrique —dit *sombre* [8]. En effet, ces modes ne se couplent pas à des excitations symétriques (par exemple : une onde plane ou un faisceau gaussien centré sur l’antenne) en incidence normale.

Nous observons deux modes plasmoniques dans l’intervalle de longueur d’onde 400-1000 nm. Afin d’identifier le type de modes (dipolaire, quadripolaire, etc.) il nous faut observer le champ proche comme nous l’avons précédemment fait pour la sphère. L’excitation est réalisée ici par un faisceau gaussien polarisé  $x$  et focalisé sur le bord de l’antenne comme décrit en 1.4.2. La figure 1.8(b) présente la norme du champ proche pour le mode quadripolaire à  $\lambda = 425 \text{ nm}$ . Les quatre pôles sont repérés par « + » et « - ». C’est un mode sombre car le champ d’excitation présente une antisymétrie selon l’axe  $x$  tandis que le champ diffusé est symétrique selon ce même axe. La figure 1.8(c) présente la norme du champ proche pour la longueur d’onde  $\lambda = 850 \text{ nm}$ . De même que pour la sphère d’argent présentée figure 1.5, le mode correspondant aux longueurs d’onde élevées est le mode dipolaire : on observe une exaltation du champ proche localisée au niveau de deux lobes aux extrémités de l’antenne. Remarquons que l’exaltation présente quatre « points chauds » au niveau des sommets de l’antenne : ce phénomène est lié à une concentration des charges au niveau des surfaces d’un conducteur présentant une forte courbure.

L'outil développé permet d'étudier la présence de modes plasmoniques dans une particule de forme « complexe » — ici une antenne d'aluminium parallélépipédique —, d'évaluer leur type (dipolaire, quadripolaire, etc.) et de préciser l'allure spatiale et l'exaltation du champ proche dans des conditions d'excitations réalistes. Dans la suite de ce travail, nous utilisons cet outil numérique pour dimensionner des structures, afin de caractériser et d'optimiser divers aspects de leur réponse optique (cathodoluminescence dans la section 1.5, doublement de fréquence dans le chapitre 2, génération de paire de photons dans le chapitre 3).

## 1.5 Une application : étude de la réponse en cathodoluminescence d'antennes patch

Les antennes patch sont des structures métalliques en forme de parallélépipède ou de disque, de faible épaisseur, séparées d'un plan conducteur par une couche mince isolante. Très utilisées en télécommunication pour leur encombrement restreint et leur grande bande passante, ces structures trouvent aussi des applications en plasmonique, par exemple pour exalter l'émission de la fluorescence de boîtes quantiques [9].

Pour caractériser la réponse linéaire de telles antennes, on utilise usuellement la cathodoluminescence. C'est une technique de microscopie qui met en jeu l'émission de photons dans le visible, observée lorsque l'on bombarde un matériau avec des électrons. Dans le cas d'une antenne métallique, le flux d'électrons excite des modes plasmoniques de la particule, qui en retour émet un champ électromagnétique (par désexcitation radiative). Cette technique présente plusieurs intérêts : (i) la résolution spatiale est bien meilleure qu'en optique, (ii) la symétrie —cylindrique— du champ d'excitation autorise le couplage avec les modes sombres.

Comme il a été mentionné, la méthode de modélisation présentée dans les parties précédentes est un outil très versatile permettant de simuler la réponse optique de particules de forme arbitraire soumises à un champ d'excitation quelconque : nous nous proposons d'illustrer la méthodologie de modélisation sur l'exemple de la réponse en cathodoluminescence d'antennes patch en forme de disques. L'enjeu de cette série de simulations est de reproduire quantitativement des mesures de cathodoluminescence réalisées par Mathieu Jeannin et Gilles Nogues sur des structures en or de forme cylindrique et de taille micrométrique [10, 11]. Nous nous intéresserons particulièrement à la présence de modes propres. Nous présenterons dans la partie 1.5.1 la forme de l'excitation, et dans la partie 1.5.2 une comparaison entre les résultats de simulations et les mesures effectuées en laboratoire.

### 1.5.1 Modélisation de l'excitation

Nous considérons un faisceau d'électrons se propageant de façon rectiligne selon  $\mathbf{z}$  avec une énergie cinétique  $\mathcal{E}_c \simeq 30\text{keV}$  (soit une vitesse  $v \simeq 0.3c$ ) dans un milieu homogène de permittivité diélectrique  $\varepsilon$ . Formellement, nous nous intéressons à l'interaction de la matière avec le champ créé par les électrons en mouvement. Le champ électrique créé par un faisceau d'électrons à la pulsation  $\omega$  possède une expression

analytique [12] :

$$\mathbf{E}_{\text{elec}}(R, z, \omega) = \frac{2e\omega}{v^2\gamma_e\epsilon} e^{i\omega z/v} \left[ \frac{i}{\gamma_e} K_0\left(\frac{\omega R}{v\gamma_e}\right) \mathbf{z} - K_1\left(\frac{\omega R}{v\gamma_e}\right) \mathbf{R} \right] + \text{c.c.} \quad (1.78)$$

où  $(R, z)$  sont les coordonnées cylindriques du point où est évalué  $\mathbf{E}_{\text{elec}}$ ,  $\mathbf{z}$  est un vecteur unitaire qui donne la direction de propagation du faisceau d'électrons,  $\mathbf{R}$  est le vecteur radial et  $\gamma_e = 1/\sqrt{1 - \epsilon_r v^2/c^2}$  est le facteur de contraction de Lorentz.  $K_0$  et  $K_1$  sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 et 1.

Le champ « de fond »  $\mathbf{E}_{\text{bg}}$  est défini à partir de cette expression. Cependant, la divergence des fonctions de Bessel de deuxième espèce en  $R = 0$  impose de majorer la valeur de  $\mathbf{E}_{\text{elec}}$  au voisinage de l'axe du faisceau.

## 1.5.2 Cartographie en champ lointain

Nous étudions des disques d'or de rayon variable, d'épaisseur 35 nm, posés sur un substrat composé d'une matrice d'aluminium. La dépendance avec la longueur d'onde de l'indice optique des différents matériaux est prise en compte (or [2], aluminium [13], alumine [1]). Le disque est séparé de l'aluminium par une couche mince d'alumine de 57 nm d'épaisseur. En pratique, la collection du champ rayonnée en cathodoluminescence est réalisée grâce à un miroir parabolique dont le foyer est situé au niveau de l'intersection du faisceau d'électron avec le métal. Les photons émis sont ainsi envoyés vers un détecteur. La figure 1.9(a) illustre le dispositif d'excitation et de collection. Dans les simulations, nous répliquons la forme du miroir de collection dans un souci de cohérence avec le dispositif expérimental : la dépendance angulaire de la transmittance à la collection est donnée en figure 1.9(b).

La figure 1.9(c) présente, sur une vue en coupe du disque et du substrat, l'allure du champ proche évalué le long de l'axe  $z$  dans le cas d'une excitation par un dipôle localisé dans la couche d'alumine hors du plan de mesure : la décroissance exponentielle du champ lorsqu'on s'éloigne des interfaces est caractéristique de la présence de plasmons de surface.

Pour différents points de focalisation du faisceau électronique et différentes longueurs d'onde, Jeannin *et al* [10] ont mesuré la puissance totale émise par cathodoluminescence par un disque d'or de 340 nm de rayon. Ils ont mesuré les cartographies correspondantes, dont quatre exemples sont représentés en figure 1.10(a). Remarquons que les cartographies présentent des zones blanches de formes circulaires concentriques qui correspondent aux localisations pour lesquelles on excite un ou plusieurs modes plasmoniques. Nous avons simulé la réponse en cathodoluminescence pour un disque d'or de même géométrie, et les cartographies correspondantes sont tracées en figure 1.10(b). Les cartographies simulées présentent une allure similaire à celles mesurées, et nous constatons un accord remarquable entre mesure et simulation à 670 nm. Néanmoins, pour certaines longueurs d'onde, les cartographies révèlent des différences marquées : les quatre mesures présentent un centre blanc tandis que les cartographies simulées n'ont cette particularité qu'entre 670 et 710 nm.

L'accord mesure–simulation est particulièrement défavorable à 740 nm où le centre sombre des simulations est marqué tandis que la mesure présente un centre clair (fi-

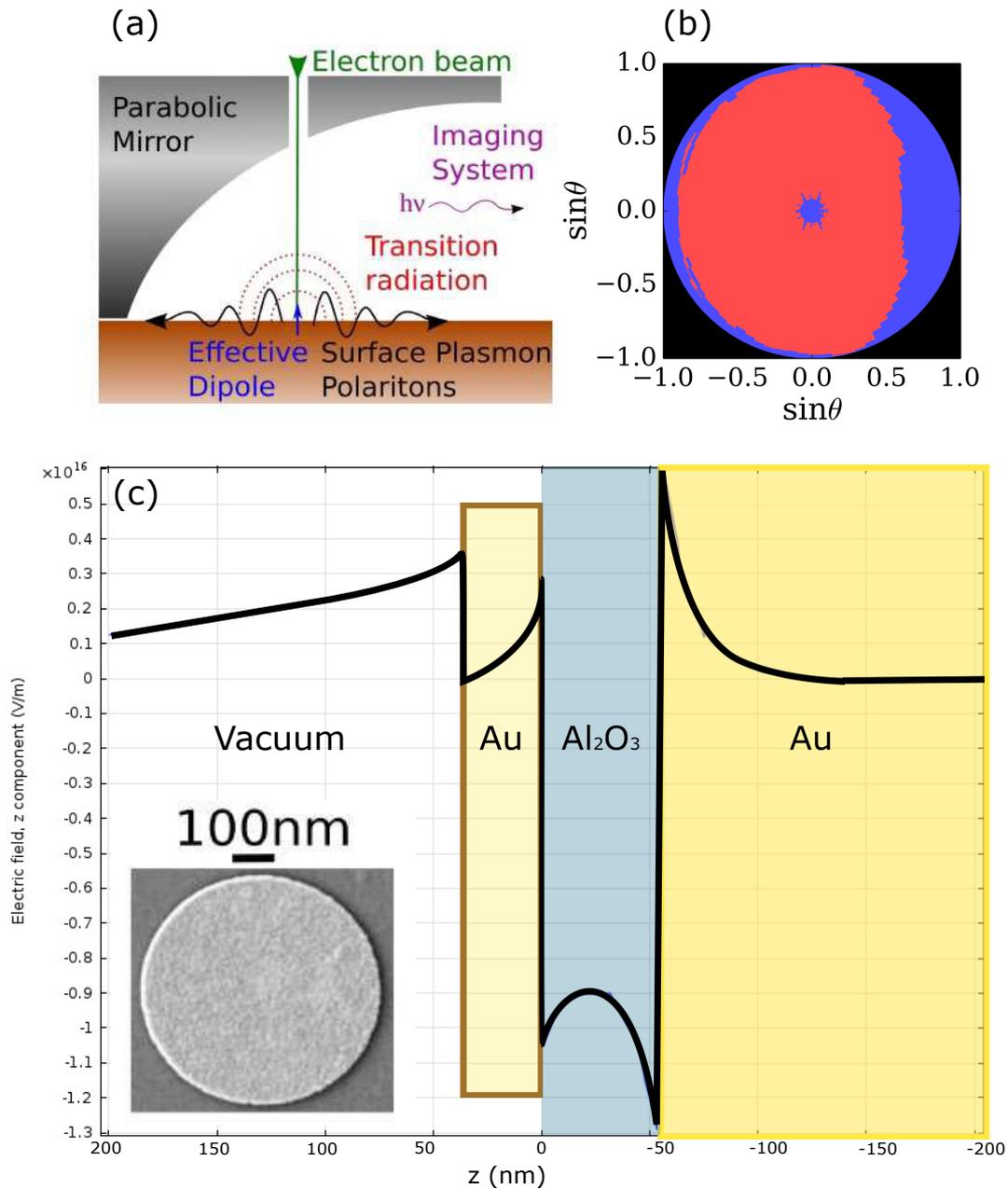


FIGURE 1.9 – (a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la cathodoluminescence. La dépendance angulaire de la transmittance de la collection est représentée en (b). Le rouge correspond aux incidences des photons redirigés vers le capteur photosensible. Une vue en coupe d'un disque en or sur un substrat composé d'une couche fine d'alumine sur une couche d'or est schématisé en (c). L'allure du champ électrique évalué le long de l'axe  $z$ , obtenue par simulation numérique avec une excitation dipolaire, est indiqué en trait plein. La source de rayonnement est située dans la couche d'alumine, hors du plan de mesure du champ. L'insert est une image FE-SEM d'un disque d'or de 680 nm de diamètre.

gure 1.11(a-b)). Une raison à cette différence peut être une inadéquation entre les hypothèses de travail et la physique du phénomène simulé. Le modèle utilisé est basé

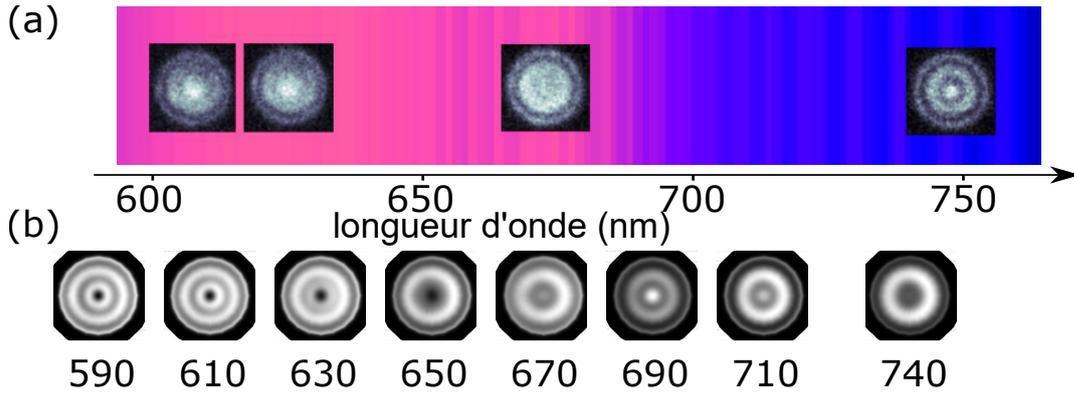


FIGURE 1.10 – (a) Cartographies expérimentales de la réponse en cathodoluminescence d'un disque d'or (rayon 340 nm) posé sur un substrat composé d'une couche de 57 nm d'alumine et d'un support optiquement épais en or [10]. La couleur de fond traduit la force de la réponse plasmonique (obtenue en intégrant la cartographie pour différentes longueurs d'onde). (b) Cartographies simulées pour un disque d'or de même géométrie excité par un champ évanescent de symétrie cylindrique modélisant le faisceau d'électrons. L'échelle de couleur de chaque cartographie est normalisée par la valeur maximale du signal.

sur l'hypothèse que le champ d'excitation créé par le faisceau d'électron prend la forme d'un champ évanescent de symétrie cylindrique (expression 1.78) comme c'est le cas si les électrons sont dans un diélectrique homogène. Or dans notre exemple, le faisceau d'électrons traverse quatre milieux d'indice distinct. Notons que lorsqu'un électron traverse une interface entre un diélectrique et un métal, il se forme une source dipolaire normale à l'interface (appelé *dipôle de transition*) susceptible d'exciter des plasmons de surface [12]. Lorsqu'une charge  $Q$  est placée à une distance  $d$  d'un conducteur plan, le champ créé par ce système est identique au cas où le conducteur plan est remplacé par une charge  $-Q$  placée à une distance  $2d$  de la charge  $Q$ . Si un électron est projeté sur une surface conductrice *i.e.*  $d \rightarrow 0$ , cela résulte en un rapprochement de l'électron avec son image charge entraînant l'apparition d'un dipôle. Nous avons donc repris le modèle en calculant cette fois la réponse linéaire à une excitation par une source dipolaire. L'expression exacte du champ de fond, tirée de [12], s'obtient en calculant la transformée de Fourier 2D

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega) = \int \frac{d^2 \mathbf{k}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z, \omega) e^{i \mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}} \quad (1.79)$$

où

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z, \omega) = -2\pi k \begin{cases} \frac{e^{ik_{z,1}z}}{k_{z,1}} \left( \mathbf{j}_1 - \frac{\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{k}_{\parallel}}{k^2 \varepsilon_1} (\mathbf{k}_{\parallel}, k_{z,1}) \right) & , \text{ dans le milieu 1 } (z > 0) \\ \frac{e^{ik_{z,2}z}}{k_{z,2}} \left( \mathbf{j}_2 - \frac{\mathbf{j}_2 \cdot \mathbf{k}_{\parallel}}{k^2 \varepsilon_2} (\mathbf{k}_{\parallel}, -k_{z,2}) \right) & , \text{ dans le milieu 2 } (z < 0) \end{cases} \quad (1.80)$$

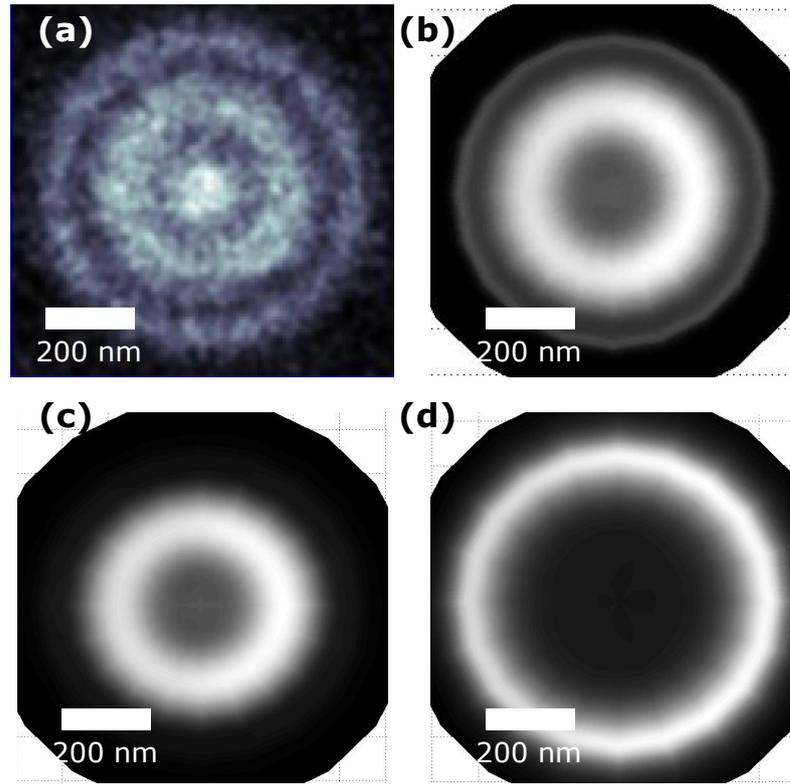


FIGURE 1.11 – (a) Cartographie en cathodoluminescence à 740 nm d'un disque d'or d'épaisseur 35 nm et de 340 nm de rayon placé sur un substrat composé d'une couche de 57 nm d'alumine et d'une couche d'or optiquement épaisse. En regard, on a apposé la cartographie obtenue à partir d'une simulation numérique de la même structure excitée par (b) le champ généré par un faisceau d'électrons se propageant dans un milieu homogène, (c) le champ généré par un dipôle placé au dessus de la structure et (d) le champ généré par un dipôle placé dans la couche d'alumine.

où  $k = \sqrt{(k_{z,1}^2 + \mathbf{k}_{\parallel}^2)}/\varepsilon_1$  et les  $\mathbf{j}$  sont les courants de surface, de la forme

$$\mathbf{j} = \frac{2ie\mu_0}{c(k_{z,1}\varepsilon_2 + k_{z,2}\varepsilon_1)} \mathbf{k}_{\parallel} \quad (1.81)$$

L'expression analytique de  $\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega)$  est en réalité plus compliquée car dans les simulations, il y a trois interfaces métal/diélectrique traversées par le faisceau d'électrons. Pour se placer dans un cadre d'étude plus simple, nous avons choisi d'implémenter le terme source simplement à l'aide de dipôles situés en dehors des interfaces, au dessus et en dessous de l'antenne. Nous avons réalisé une série de simulations pour chaque configuration (dipôle source au dessus du disque d'or et dipôle dans la couche d'alumine). Les cartographies diffèrent de celles obtenues précédemment : une source dipolaire au dessus de la structure excite principalement les modes à la périphérie du disque, ce qui se traduit sur la cartographie de la figure 1.11(c) par une couronne blanche d'allure semblable à la partie périphérique de la cartographie mesurée. À l'inverse, la cartographie de la figure 1.11(d) montre qu'une source dans la couche d'alumine se couple davantage aux modes plasmons au centre du disque,

et reproduit localement la cartographie obtenue avec un champ évanescent à l'exception d'une couronne périphérique. La configuration avec un champ évanescent présente l'intérêt de mettre en évidence un grand nombre de modes. Néanmoins, chaque type de source échoue à reproduire la forte réponse en cathodoluminescence pour une excitation au centre du disque d'or. Les modes plasmoniques sont donc peu excités dans cette zone.

Mettons en évidence les paramètres pouvant induire une erreur dans les simulations. Le critère théorique de résonance est [14] :

$$\operatorname{Re}(k_{\text{SP}})2R + \varphi_m = 2x_n(J_m) \quad (1.82)$$

où  $k_{\text{SP}} = \omega \sqrt{\varepsilon_r / (1 + \varepsilon_r)} / c$  est le vecteur d'onde du plasmon de surface défini par l'expression 1.24,  $\varphi_m$  est le changement de phase généré par la réflexion sur le bord du disque, et  $x_n(J_m)$  est le  $n^{\text{ème}}$  zéro de  $J_m$  la fonction de Bessel d'ordre  $m$ .  $m$  et  $n$  sont deux indices caractérisant les modes (angulaires pour  $m$  et radiaux pour  $n$ ). Les modes correspondant à un centre lumineux ont un indice  $m = 0$  tandis que les modes présentant une annulation au centre vérifient  $m \neq 0$ . D'après l'expression 1.82, un mode  $(n, m)$  est excité à la pulsation  $\omega$  si

$$2R \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_r(\omega)}{1 + \varepsilon_r(\omega)}} = 2x_n(J_m) - \varphi_m \quad (1.83)$$

Les causes possibles de la différence entre simulation et mesure sont donc (i) une erreur sur le rayon du disque, et/ou (ii) une erreur sur la valeur de la permittivité diélectrique que nous utilisons.

Jeannin et *al* [11] ont évalués expérimentalement la présence de ces modes en fonction de la longueur d'onde et du diamètre de l'antenne patch. La figure 1.12(a) présente l'intensité de la cathodoluminescence en fonction de ces deux paramètres. La fréquence de résonance des différents modes  $y$  est représentée, et deux exemples de cartographie de cathodoluminescence sont donnés en figure 1.12(b,c). Dans le cas d'un disque de rayon 340 nm, le mode résonant à 740 nm est symbolisé par un cercle rouge et la cartographie correspondante est tracée en figure 1.12(c).

Compte-tenu de la résolution de l'image FESEM de l'antenne patch (insert de la figure 1.9(c)) on évalue la précision sur le diamètre à environ 20 nm soit une erreur relative de 3%. Cette erreur est non significative étant donné que la largeur de la résonance plasmonique associée au mode étudié ( $\sim 50$  nm) est suffisamment grande devant le shift en longueur d'onde du mode ( $\sim 10$  nm) résultant d'une variation du rayon du disque.

Une autre source d'erreur est vraisemblablement la valeur de permittivité diélectrique choisie pour l'or. La permittivité diélectrique est représentée en figure 1.13. La partie imaginaire (en pointillés) et la partie réelle sont inférées d'après deux séries de mesures par Palik [2] et Johnson et Christy [15]. La contribution des transitions intrabandes  $\operatorname{Re}(\varepsilon^{\text{Drude}}) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$  est tracée en gris. Remarquons les deux séries de mesures de la partie réelle de la permittivité différent de la prédiction du modèle de Drude. Loin des transitions interbandes intervenant en dessous de 530 nm, cet écart est dû à l'absence du terme correctif constant  $\varepsilon_\infty$  (voir expression 1.11) dans l'expression théorique de la permittivité diélectrique. Les valeurs de  $\varepsilon_r$  mesurées par Johnson

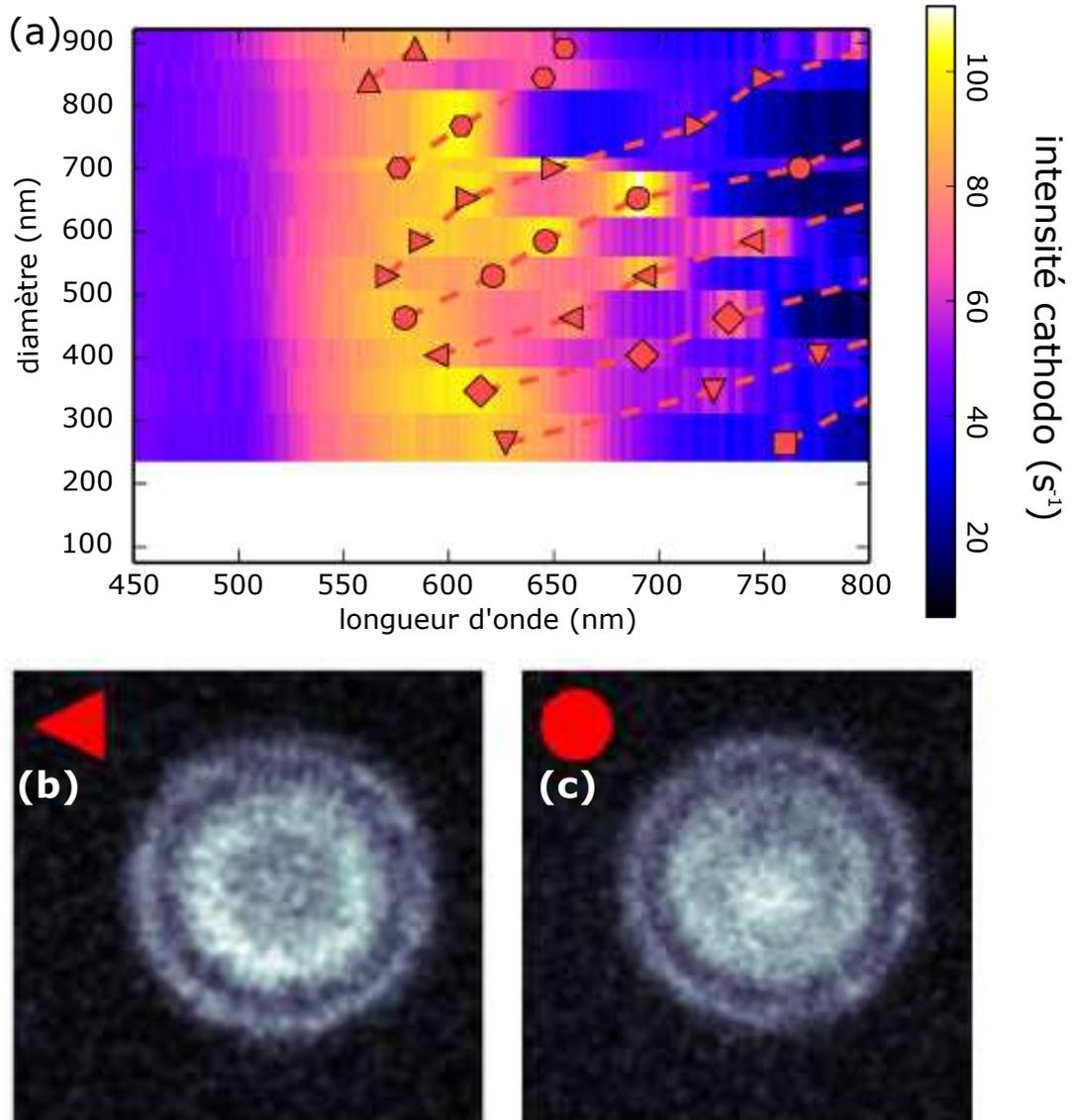


FIGURE 1.12 – (a) Dépendance spectrale de la réponse en cathodoluminescence expérimentale de disques d'or séparés d'un substrat d'or par une couche d'alumine d'épaisseur 57 nm. Les dépendances fréquentielles des différents modes sont indiquées par des marqueurs de formes distinctes. Cartographie de la réponse en cathodoluminescence d'un mode (b)  $m = 0$  et (c)  $m \neq 0$ . Ces mesures sont issues de [11].

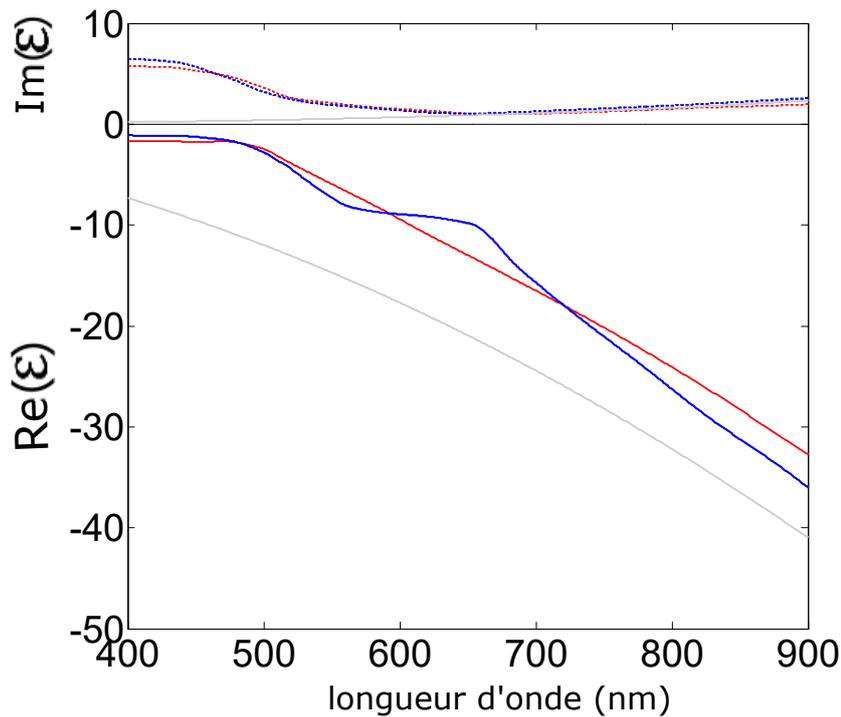


FIGURE 1.13 – *En traits pleins* : partie réelle de la permittivité diélectrique relative de l'or mesurée par Palik [2] (en rouge) et par Johnson et Christy [15] (en bleu). La courbe grise correspond à la contribution de Drude. *En traits pointillés* : partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative de l'or. La courbe grise correspond à la contribution de Drude.

et Christy présentent effectivement un écart constant au modèle de Drude dans le rouge et l'infra-rouge. À l'inverse, les mesures fournies par Palik ne décroissent pas avec la même tendance lorsque la longueur d'onde augmente. Remarquons que ces mesures présentent même un palier autour de 600 nm qui n'est expliqué ni par le modèle de Drude, ni par les transitions inter-bandes, mais est un artéfact de mesure. Or c'est jusqu'à présent ces mesures qui ont permis d'inférer la valeur de la permittivité diélectrique de l'or dans les simulations, et induisant une erreur relative sur  $\epsilon$  pouvant aller jusqu'à  $\sim 15\%$ . Cela justifie en partie le désaccord mesures/simulations pour différentes longueurs d'onde (figure 1.10), sans toutefois expliquer pourquoi l'accord est défavorable à  $\lambda \simeq 740$  nm (pour lequel les mesures de Palik et Johnson et Christy sont proches) et favorable à  $\lambda \simeq 670$  nm (pour lequel les mesures sont incompatibles).

Ces observations, ainsi que la comparaison de la cartographie simulée (figure 1.11(b)) et des deux cartographies mesurées correspondant à deux modes successifs (figure 1.12(b-c)), suggèrent que le modèle utilisé, combinant champ évanescent et dipôle de transition, ne reflète que partiellement la physique de l'interaction rayonnement/matière en cathodoluminescence. Il faudrait prendre en compte proprement l'interface dans le calcul de  $\mathbf{E}_{bg}$ , ce qui n'a pas été fait au vu de la complexité de l'expression générale [12].

## Résumé

Nous avons présenté dans ce chapitre les fondamentaux de la réponse linéaire des particules sub-longueur d'onde. Dans le cadre de la théorie de Mie, nous avons décrit l'influence du matériau et de la forme dans le cas analytiquement solvable d'une sphère.

Nous avons ensuite détaillé un outil numérique développé afin de modéliser la réponse linéaire en champ proche et en champ lointain d'une structure de forme quelconque excitée par un champ d'allure spatiale arbitraire. Nous avons utilisé cet outil numérique afin de caractériser la réponse (analytiquement non solvable) d'antennes d'aluminium. Il a été montré ensuite que dans le cas particulier d'une antenne de longueur 225 nm, la particule présente un mode dipolaire pour une longueur d'onde d'excitation de  $\sim 900$  nm et un mode quadripolaire pour  $\sim 430$  nm.

Enfin, un exemple de traitement numérique de la réponse linéaire pour un disque d'or étudié en cathodoluminescence a été présenté. Les différences significatives entre simulations et mesures suggèrent que l'expression du champ d'excitation est inappropriée.



# Chapitre 2

## Processus de génération de second harmonique (SHG)

### Sommaire

---

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1 Réponse harmonique dans les diélectriques</b> . . . . .          | <b>40</b> |
| <b>2.2 Origine de la réponse SHG dans les métaux</b> . . . . .          | <b>42</b> |
| 2.2.1 Non-linéarité intrinsèque (non-linéarité de volume) . . . . .     | 43        |
| 2.2.2 Interface métal-diélectrique (non-linéarité de surface) . . . . . | 44        |
| 2.2.3 Séparabilité des réponses de volume et de surface . . . . .       | 45        |
| 2.2.4 Implémentation numérique . . . . .                                | 46        |
| 2.2.5 Étude de la SHG dans une antenne d'aluminium . . . . .            | 47        |
| 2.2.6 Contribution de surface dans une antenne d'aluminium . . . . .    | 49        |
| <b>2.3 Exaltation de la réponse SHG d'un métal</b> . . . . .            | <b>52</b> |
| 2.3.1 Importance du métal . . . . .                                     | 53        |
| 2.3.2 Influence de la géométrie de l'antenne . . . . .                  | 56        |
| 2.3.3 Comparaison avec un cristal non-linéaire . . . . .                | 58        |
| <b>2.4 SHG dans une structure composite</b> . . . . .                   | <b>59</b> |
| 2.4.1 Facteur d'exaltation théorique . . . . .                          | 60        |
| 2.4.2 Influence des dimensions de l'antenne . . . . .                   | 61        |
| 2.4.3 Importance de l'orientation du cristal . . . . .                  | 62        |
| 2.4.4 Protocole de mesure de l'orientation cristalline . . . . .        | 64        |
| 2.4.5 Cas d'un couplage antenne-cristal non-linéaire fort . . . . .     | 69        |
| 2.4.6 Observations expérimentales . . . . .                             | 71        |
| <b>Résumé</b> . . . . .                                                 | <b>74</b> |

---

## Introduction

Les phénomènes non-linéaires optiques sont généralement beaucoup plus faibles que les phénomènes que nous avons abordés jusqu'à présent — absorption et diffusion linéaires. Ils présentent cependant de multiples applications. Le doublage de fréquence est par exemple utilisé dans certains lasers infrarouges pour générer un faisceau de lumière verte [16]. Ce phénomène non-linéaire permet aussi de réaliser de la spectroscopie de surface. Nous nous intéressons dans cette partie à la génération de second harmonique (Second Harmonic Generation — SHG), phénomène lors duquel deux photons de même énergie « fusionnent » en un photon d'énergie deux fois plus importante.

L'un des grands enjeux technologiques actuels est la miniaturisation des sources non-linéaires, avec notamment des applications en imagerie médicale, en détection moléculaire et en optoélectronique [17]. La miniaturisation de tels milieux à une taille comparable à celle des composantes électroniques ( $\sim \mu\text{m}$ ) entraîne une diminution importante de leur réponse non-linéaire, c'est-à-dire une baisse du taux de conversion — déjà faible — de photons de pompe en photons harmoniques. L'ajout de particules plasmoniques, agissant comme des résonateurs sub-longueur d'onde, permet de compenser la faiblesse de la réponse non-linéaire associée à la THG (Third Harmonic Generation) et SHG [18, 19, 20, 21, 22]. L'intérêt de ces structures est la dépendance de leur réponse optique avec leur taille et leur morphologie [23, 24, 25, 26]. Nous avons aussi vu que ces particules présentent la propriété de confiner le champ électrique sous la limite de diffraction, ce qui permet de maîtriser la localisation du champ à une échelle extrêmement fine au voisinage de leur surface. Dans ce chapitre, nous montrons que l'emploi d'antennes plasmoniques permet une exaltation très significative de la réponse SHG — sous réserve d'un choix adéquat de la taille et du matériau.

Dans la partie 2.1 les propriétés non-linéaires optiques des diélectriques seront détaillées, puis la partie 2.2 traitera de SHG dans les métaux. Les parties 2.3 et 2.4 présentent la démarche d'optimisation de la réponse non-linéaire dans des particules métalliques et composites.

### 2.1 Non-linéarité intrinsèque dans les diélectriques

La polarisabilité de la matière est une conséquence de l'action du champ électrique sur les électrons. Dans la partie 1.1, nous avons exprimé le vecteur polarisation dans la matière  $\mathbf{P}$  comme une quantité vectorielle proportionnelle au champ d'excitation  $\mathbf{E}$  (dans le domaine de Fourier). Un tel comportement linéaire est modélisé en considérant que les électrons de la matière sont liés aux noyaux de telle sorte que le potentiel d'interaction « perçu » est harmonique. Dans la limite des champs d'excitation faibles, cette hypothèse est valide. Néanmoins, pour des champs intenses, le potentiel d'interaction dévie par rapport au potentiel harmonique. Il peut être modélisé avec un potentiel de type Lennard-Jones (voir figure 2.1). Remarquons qu'un tel potentiel s'annule dans le cas d'un champ très grand devant le champ de cohésion électron/noyau, ce qui explique le phénomène d'ionisation des atomes.

Pour un potentiel quasi-harmonique, il apparaît en plus de la réponse linéaire des



## 2.2 Origine physique de la réponse non-linéaire dans des particules métalliques

Au delà de la réponse des électrons, les métaux se distinguent des cristaux non-linéaires par la symétrie de leur maille cristalline. Cette règle de symétrie impose que la non-linéarité d'ordre 2 est nulle  $\chi_{\text{bulk}}^{(2)} = 0$ . Pour s'en convaincre, rappelons que  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, 2\omega) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ ; par centrosymétrie de la maille cristalline (la transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  laisse la maille inchangée), la polarisabilité et les champs électriques sont antisymétriques

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(-\mathbf{r}, 2\omega) &= \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(-\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(-\mathbf{r}, \omega) \\ &= \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : (-\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega))(-\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)) \\ -\mathbf{P}(\mathbf{r}, 2\omega) &= \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ce qui implique que  $-\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(-\mathbf{r}, \omega)$  i.e.  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} = 0$ . Les métaux n'ont donc pas de non-linéarité de volume intrinsèque d'ordre 2. Pour autant, ces matériaux possèdent une réponse non-linéaire qui est générée par plusieurs contributions :

1. l'interface avec un diélectrique, où la centrosymétrie du réseau cristallin est localement rompue
2. le caractère non-linéaire de la réponse des électrons de conduction soumis à un champ électromagnétique notamment via la force de Lorentz, comme nous allons le voir.

Sipe et *al* [29] ont développé une approche théorique de la SHG des métaux pour modéliser ces deux contributions. Leur démonstration a pour point de départ les équations de Maxwell dans la matière, ainsi que l'équation d'Euler pour un fluide d'électrons de vitesse  $\mathbf{v}$  et de densité  $n$  soumis à un champ électromagnétique ( $\mathbf{E}, \mathbf{B}$ ) dans un métal :

$$nm_e \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -ne\mathbf{E} - nev \times \mathbf{B} - \nabla p \quad (2.6)$$

$m_e$  est la masse d'un électron,  $-e$  la charge d'un électron et  $p$  la pression quantique. Ce modèle est un raffinement du modèle de Drude comportant trois termes supplémentaires : l'accélération convective  $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ , l'influence du champ magnétique  $-nev \times \mathbf{B}$ , et le terme de pression quantique  $-\nabla p$  liée à l'interaction avec les autres électrons. Les quantités  $n$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont développées en composantes de pulsations  $\omega, 2\omega$  à la façon d'un développement perturbatif :

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}) + n_\omega(\mathbf{r}, t) + n_{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.7)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_\omega(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.8)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.9)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_\omega(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.10)$$

et injectés dans l'équation 2.6. En isolant les termes d'ordres 1 et 2 en  $\omega$ , on extrait deux équations différentielles 2.11 et 2.12 faisant intervenir les réponses dipolaires à la pulsation fondamentale  $\omega$  et à la pulsation harmonique  $2\omega$ . Le terme convectif, le terme de force de Lorentz et la pression quantique de l'expression 2.6 engendrent respectivement trois termes sources (1), (2) et (3) :

$$\ddot{\mathbf{P}}_\omega = \mathbf{L} \cdot \mathbf{P}_\omega + \varepsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}_\omega, \quad \omega_p^2 = \frac{n_0 e^2}{m \varepsilon_0} \quad (2.11)$$

$$\ddot{\mathbf{P}}_{2\omega} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{P}_{2\omega} + \varepsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}_{2\omega} + \mathbf{S}_f + \mathbf{S}_p \quad (2.12)$$

$$\mathbf{S}_f = \underbrace{en_0(\mathbf{v}_\omega \cdot \nabla)\mathbf{v}_\omega - e\mathbf{v}\dot{n}_\omega}_{(1)} + \underbrace{\frac{e^2}{m_e}n_\omega\mathbf{E}_\omega + \frac{e^2 n_0}{m_e c}\mathbf{v}_\omega \times \mathbf{B}_\omega}_{(2)} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{S}_p = \underbrace{\frac{5e}{9m_e}(3\pi^2)^{3/2} \frac{\hbar^2}{5m} \nabla (n_\omega^2 n_0^{-1/3})}_{(3)} \quad (2.14)$$

Les expressions 2.11 et 2.12 font intervenir l'opérateur  $\mathbf{L}$  qu'il n'est pas utile de détailler dans cette démonstration : avec une bonne approximation, on peut considérer  $\mathbf{L} = 0$  dans le volume du métal (*i.e.* pour des distances à une interface avec un diélectrique supérieures à la longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F \sim 1 \text{ \AA}$ ) [29]. Ce résultat met en évidence deux zones distinctes : une zone dite *de volume*, et une zone *de surface* au voisinage de l'interface avec un diélectrique. Nous traiterons de la non-linéarité de la zone de volume dans la partie 2.2.1, et de la non-linéarité de la zone de surface dans la partie 2.2.2.

### 2.2.1 Non-linéarité intrinsèque (non-linéarité de volume)

Décrivons maintenant comment trouver les solutions de type  $\mathbf{P}_\omega(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_0^\omega(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$  pour l'équation 2.11 avec  $\mathbf{L} = 0$ . L'équation 2.11 devient donc  $-\omega^2 \mathbf{P}_\omega = \varepsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}_\omega$ . On retrouve l'expression de la susceptibilité diélectrique d'ordre 1 dans le cas d'un métal sans perte  $\chi = -\omega_p^2/\omega^2$ . Le modèle, sans perte, est en accord avec le modèle de Drude détaillé en partie 1.2.1.

Nous nous intéressons à présent aux solutions harmoniques  $\mathbf{P}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_0^{2\omega}(\mathbf{r})e^{-i2\omega t}$ . Pour le développement de ce calcul, il est utile de remarquer que  $n_\omega = 0$  pour des fréquences dans le visible ou le proche UV. Démonstrons-le : la conservation de la masse impose la relation entre la masse volumique  $\rho$  des électrons et leur courant  $\mathbf{j}$  :  $\partial\rho/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ . Il faut ensuite développer ces deux quantités en composantes de pulsation  $\omega, 2\omega$ , etc.  $\rho = \rho_0 + \rho_\omega + \dots$ ,  $\mathbf{j} = \mathbf{j}_\omega + \dots = \sigma \mathbf{E}_\omega + \dots$  où  $\sigma$  est la conductivité diélectrique linéaire. À l'ordre 1, la conservation de la masse impose

$$\frac{\partial\rho_\omega}{\partial t} = -\nabla \cdot (\sigma \mathbf{E}_\omega) = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \rho_\omega \quad (2.15)$$

La quantité  $\varepsilon_0/\sigma$  est homogène à un temps : elle représente la durée de retour à l'équilibre de  $\rho_\omega$  après une perturbation du système. Pour un métal tel que l'alumi-

nium ( $\sigma = 38 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ), ce temps caractéristique  $\varepsilon_0/\sigma \sim 10^{-19} \text{s}$ . Par conséquent, pour des fréquences de l'ordre de grandeur de  $1 \times 10^{15} \text{Hz}$  (associées donc à des temps caractéristiques beaucoup plus longs),  $n_\omega \simeq 0$ .

Ce résultat implique que  $S_p$  est nul, et presque tous les termes de  $S_f$  s'annulent sauf  $\mathbf{v}_\omega \times \mathbf{B}_\omega$  et  $(\mathbf{v}_\omega \cdot \nabla)\mathbf{v}_\omega$  :

$$\mathbf{S}_f = -\frac{\varepsilon_0 e}{2m}(\varepsilon_r - 1)\nabla \cdot (\mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega) \quad (2.16)$$

Le vecteur polarisation à pulsation  $2\omega$  vérifie donc

$$-4\omega^2 \mathbf{P}_{2\omega} = \varepsilon_0 \omega_p^2 \mathbf{E}_{2\omega} - \frac{\varepsilon_0 e}{2m}(\varepsilon_r - 1)\nabla \cdot (\mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{P}_{2\omega} = \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}(2\omega) \mathbf{E}_{2\omega} - \frac{\varepsilon_0 e}{8m\omega^2}(\varepsilon_r - 1)\nabla \cdot (\mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega) \quad (2.18)$$

On peut alors conclure que le terme non-linéaire du vecteur polarisation associé à la contribution de volume (indiqué **b**—*bulk*) s'écrit

$$\mathbf{P}_{2\omega,b} = -\gamma_b \nabla \cdot (\mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega) \quad (2.19)$$

$$\gamma_b = \frac{\varepsilon_0 e}{8m\omega^2}(\varepsilon_r - 1) \quad (2.20)$$

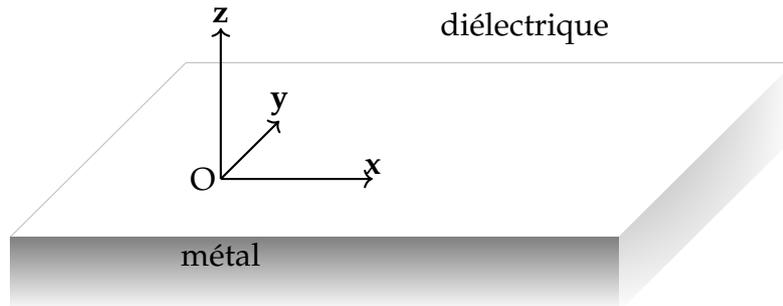
Cette contribution est usuellement appelée *non-locale* car  $\mathbf{P}_{2\omega,b}(\mathbf{r}, 2\omega)$  dépend du gradient des champs en  $\mathbf{r}$  (une expression local de la polarisabilité d'ordre 2 est de la forme  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, 2\omega) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ ). Une analyse par Bloembergen et *al* [30] prédit l'existence de deux autres termes non locaux

$$\mathbf{P}_{2\omega,b} = -\gamma_b \nabla \cdot (\mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega) + \beta \mathbf{E}_\omega (\nabla \cdot \mathbf{E}_\omega) + \delta' (\mathbf{E}_\omega \cdot \nabla) \mathbf{E}_\omega \quad (2.21)$$

où  $\beta = 4\omega^2/\omega_p^2\gamma \sim 0.1\gamma$  dans le visible, et  $\delta' \simeq 0$ . Dans ce modèle, nous négligeons donc  $\beta$  et  $\delta'$ .

## 2.2.2 Interface métal-diélectrique (non-linéarité de surface)

En plus du terme de volume dérivant du caractère non-linéaire de l'équation de Navier-Stokes, il faut relever la présence d'une seconde contribution non-linéaire dans les structures plasmoniques, liée à la rupture de symétrie du cristal au voisinage de l'interface métal/diélectrique. Pour en expliciter l'expression, nous considérons à présent une surface plane décrite par son vecteur normal  $\mathbf{z}$ . Appelons  $\mathbf{x}$  et  $\mathbf{y}$  deux vecteurs orthogonaux du plan. On cherche des solutions de l'équation 2.12 vérifiant  $\mathbf{P}_{2\omega}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_0^{2\omega}(z)e^{-i2\omega t}e^{i2(k_x x + k_y y)}$



La démonstration de Sipe et *al*, plus technique que pour le terme de volume, n'est pas détaillée ici. Elle fait cependant apparaître deux contributions importantes. Les deux termes de surface (indiqués  $\perp$  pour *normal à la surface* et  $\parallel$  pour *tangent à la surface*) sont :

$$P_{2\omega,\perp}(z = 0^+) = \varepsilon_0 \chi_{s,\perp\perp\perp} E_{\omega,\perp}(z = 0^-) E_{\omega,\perp}(z = 0^-) \quad (2.22)$$

$$\mathbf{P}_{2\omega,\parallel}(z = 0^+) = \varepsilon_0 \chi_{s,\parallel\parallel\perp} \mathbf{E}_{\omega,\parallel}(z = 0^-) E_{\omega,\perp}(z = 0^-) \quad (2.23)$$

où

$$\chi_{s,\parallel\parallel\perp} = 2\chi_{s,\perp\perp\perp} = \frac{e\varepsilon_0}{2m_e\omega^2} (\varepsilon_r - 1) \quad (2.24)$$

Il a été montré [31] que les expressions 2.22 et 2.23 sont en pratique peu vraisemblables car elles présupposent le cas idéal d'une surface idéale, *i.e.* associée à une variation de perméabilité diélectrique sur une distance très petite devant l'amplitude de déplacement des électrons selon  $z$ , et parfaitement plate dans le plan  $Oxy$ . Pour prendre en compte la distance caractéristique de variation de la susceptibilité diélectrique à l'interface métal/milieu extérieur, le terme  $\chi_{s,\perp\perp\perp}$  est corrigé par un coefficient — appelé *coefficient de Rudnick et Stern* — noté  $a$ .

De plus, le courant non-linéaire associé au terme de surface  $\chi_{s,\parallel\parallel\perp}$ , traduisant un mouvement des électrons parallèlement à la surface, est très largement sur-estimé à cause de la granulosité de l'interface métal/diélectrique : les électrons « voient » un champ de bosse à la surface du métal plutôt qu'une surface lisse. Par conséquent, le terme  $\chi_{s,\parallel\parallel\perp}$  est corrigé par un coefficient de Rudnick et Stern noté  $b$ . Enfin, il existe un coefficient de Rudnick et Stern associé à la contribution de volume, noté  $d$ . Bachelier et *al* [32] ont mesurés pour des nano-particules sphériques d'or  $a = 0.5$ ,  $b = 0.1$  et  $d = 1$ .

Dans la mesure où les termes de surface sont sensibles à la norme au carré du champ tandis que le terme de volume dépend du gradient de champ, les contributions ne dépendent pas de la même façon du champ excitation. Nous discutons à présent de la possibilité de distinguer les différentes contributions

### 2.2.3 Séparabilité des réponses de volume et de surface

Sipe et *al* [33] ont montré que dans le cas de la SHG générée par une couche mince, les réponses SHG des contributions de surface et de volume sont inséparables. Comme cela a été discuté dans [33], la contribution de volume s'exprime comme un terme en  $\nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})$  qui, intégré sur le volume du métal, peut être exprimé à la manière d'une contribution effective de surface :

$$\int_{\text{volume}} \gamma_b \nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) d^3r = \int_{\text{surface}} \gamma_b \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} d^2r \quad (2.25)$$

La composante normale de la polarisation non-linéaire effective a alors pour expression

$$\mathbf{P}_{\text{eff},2\omega,\perp} = \varepsilon_0 \chi_{s,\perp\perp\perp} \mathbf{E}_{\omega,\parallel} \cdot \mathbf{E}_{\omega,\parallel} + \varepsilon_0 \chi_{s,\perp\perp\perp} E_{\omega,\perp} E_{\omega,\perp} + \frac{\gamma_b}{\varepsilon(2\omega)} \mathbf{E}_{\omega} \cdot \mathbf{E}_{\omega} \quad (2.26)$$

qui peut être écrit

$$\mathbf{P}_{\text{eff},2\omega,\perp} = \varepsilon_0 \left[ \chi_{s,\perp\perp\perp} - \chi_{s,\perp\parallel\parallel} \right] E_{\omega,\perp} E_{\omega,\perp} + \varepsilon_0 \left[ \chi_{s,\perp\parallel\parallel} + \frac{\gamma_b}{\varepsilon(2\omega)} \right] \mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega \quad (2.27)$$

Dans cette expression, les seules quantités séparables sont  $\left[ \chi_{s,\perp\perp\perp} - \chi_{s,\perp\parallel\parallel} \right]$  et  $\left[ \chi_{s,\perp\parallel\parallel} + \frac{\gamma_b}{\varepsilon(2\omega)} \right]$  car elles sont en facteur de deux fonctions différentes du champ d'excitation. On ne peut donc pas indépendamment évaluer  $\chi_{s,\perp\perp\perp}$ ,  $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}$  et  $\gamma_b$ . Cependant, comme il a été mentionné dans [34], les modèles de la réponse non-linéaire des métaux prédisent  $\chi_{s,\perp\parallel\parallel} = 0$ . Par conséquent la polarisation non-linéaire se réduit à

$$\mathbf{P}_{\text{eff},2\omega,\perp} = \varepsilon_0 \chi_{s,\perp\perp\perp} E_{\omega,\perp} E_{\omega,\perp} + \varepsilon_0 \frac{\gamma_b}{\varepsilon(2\omega)} \mathbf{E}_\omega \cdot \mathbf{E}_\omega \quad (2.28)$$

Le terme de volume et celui de surface sont donc couplés au champ d'excitation de façons différentes, et il est cohérent de supposer qu'il existe des configurations pour lesquelles la réponse SHG de volume diffère de celle de surface. Cette constatation nous a poussé à chercher numériquement des configurations pour lesquelles il est possible séparer la réponse de la contribution de volume de celle de surface, afin d'inférer quelle contribution est majoritaire dans la réponse expérimentalement mesurée.

## 2.2.4 Implémentation numérique

À l'exception du cas des sphères [35], le calcul de la réponse SHG d'une particule nécessite d'implémenter une approche numérique mettant simultanément en jeu des champs électromagnétiques aux fréquences fondamentale et harmonique. Le calcul de la réponse linéaire est fait de la même façon que dans la partie 1.5. Compte-tenu de la faible efficacité de la conversion de photons à la fréquence fondamentale en photons harmoniques, il est légitime de supposer que le champ de pompe est non déplété, et donc que la partie linéaire n'est pas modifiée en présence de SHG.

Les courants  $\mathbf{j}_{2\omega}$  générés à l'harmonique sont calculés de façon auto-consistante en ajoutant des termes de sources associés aux différentes contributions décrites par leur expressions 2.19, 2.22 et 2.23

$$\mathbf{j}_{2\omega} = \mathbf{j}_{2\omega}^{\text{L}} + \mathbf{j}_{2\omega}^{\text{NL}} \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

où  $\mathbf{j}_{2\omega}^{\text{L}} = \varepsilon_0 i 2\omega \overleftrightarrow{\chi}(2\omega) \mathbf{E}_{2\omega}$  correspond aux courants de polarisation linéaire à la fréquence harmonique et  $\mathbf{j}_{2\omega}^{\text{NL}}$  prend différentes valeurs selon qu'on l'évalue

1. dans le volume de la particule :

$$\mathbf{j}_{2\omega,b}^{\text{NL}}(\mathbf{r}) = -i\omega\varepsilon_0\gamma_b \nabla (\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r})) \quad (2.31)$$

2. ou en surface :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{2\omega,s}^{\text{NL}}(\mathbf{r} \in S^+) &= i\omega\varepsilon_0\chi_{s,\perp\perp\perp} E_{\omega,\perp}^2(\mathbf{r} \in S^-) \mathbf{u}_\perp \\ &+ i\omega\varepsilon_0\chi_{s,\parallel\parallel\perp} E_{\omega,\perp}(\mathbf{r} \in S^-) \mathbf{E}_{\omega,\parallel}(\mathbf{r} \in S^-) \end{aligned} \quad (2.32)$$

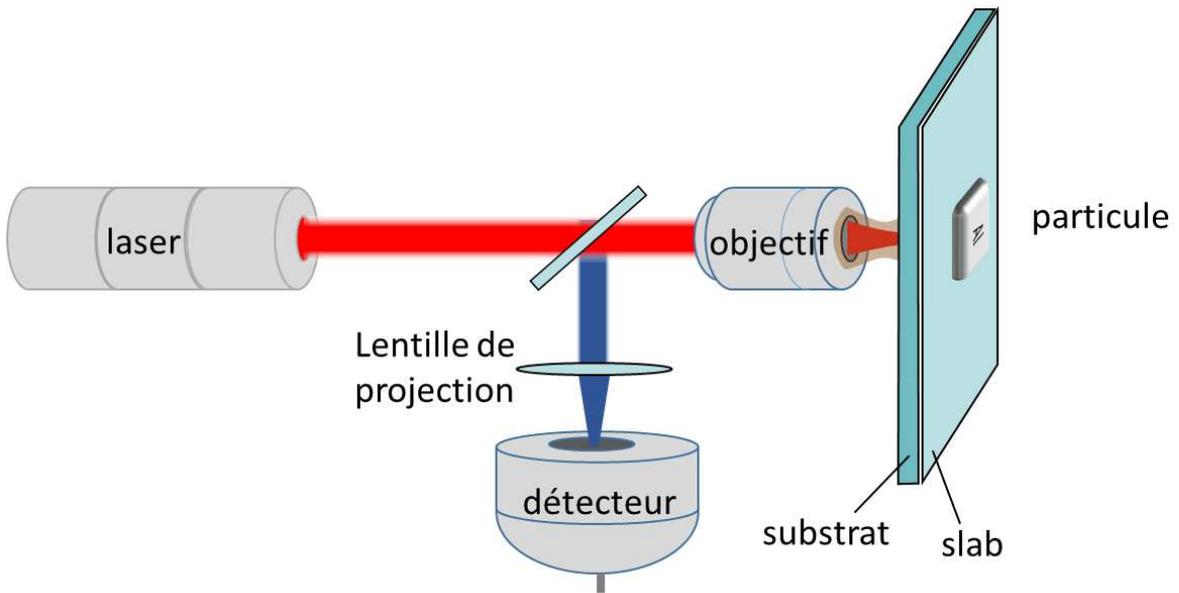


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif modélisé. La ligne d’excitation (en rouge) et la ligne de collection (en bleu) sont représentées. Les longueurs de focalisation des lentilles et le détecteur ne sont pas à l’échelle. On n’a pas représenté les diverses optiques qui sont parfois ajoutées (dichroïques, lame demi-onde, spectromètre par exemple).

où  $E_{\omega,\perp}(\mathbf{r} \in S^-)$  (resp.  $E_{\omega,\parallel}(\mathbf{r} \in S^-)$ ) est la composante du champ d’excitation normale à la surface (resp. tangente à la surface) évaluée au voisinage de l’interface métal/diélectrique du côté métal.  $\mathbf{u}_\perp$  est un vecteur unitaire normal à la surface et orienté vers l’extérieur du métal.

### 2.2.5 Étude de la SHG dans une antenne d’aluminium

Le traitement de la réponse SHG peut être trouvé dans [36, 37], mais nous adoptons ici une stratégie différente pour étudier l’origine de la non-linéarité. Au lieu d’analyser le diagramme de radiation en champ lointain en fonction de la polarisation, nous évaluons la distribution 2D de l’intensité SHG mesurée sur une structure seule. Cela est fait en mesurant la puissance totale rayonnée à la fréquence harmonique en fonction de la position spatiale de l’échantillon.

Une série de mesures de SHG a été réalisée dans notre équipe par Maeliss Ethis de Corny [38]. La figure 2.2 décrit le dispositif expérimental d’excitation et de collection. Il consiste en un faisceau gaussien polarisé de longueur d’onde 850 nm focalisé grâce à un objectif à immersion d’ouverture numérique 1.3. Le substrat est une lame de silice d’indice optique 1.518 et le milieu environnant est l’air. La ligne de collection en réflexion consiste en un objectif (le même qu’en excitation), un miroir froid sélectionnant le rayonnement harmonique, une lentille de projection et un détecteur de type photodiode à avalanche (APD). La figure 2.2 ne précise pas la possibilité de sélectionner la polarisation du rayonnement à l’excitation grâce à une lame demi onde, et à la collection grâce à un cube séparateur envoyant les polarisations horizontale

et verticale vers deux APD. La figure 2.3(a-b) présente les cartographies SHG obtenues pour une antenne de dimensions  $225 \times 100 \times 35 \text{ nm}^3$ . La polarisation du laser d'excitation est selon  $x$ , et la polarisation de la SHG collectée est selon  $x$  (a) ou selon  $y$  (b). Remarquons que quelque soit la configuration de collection, le maximum de SHG est obtenu lorsque le laser est focalisé au centre de l'antenne. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.4.3, cela est due à la nature du mode —dipolaire— excité dans l'antenne à 850 nm. C'est un mode antisymétrique par rapport à l'axe  $x$ , et qui se couple donc bien avec un champ d'excitation de même symétrie tel qu'un faisceau laser focalisé au centre de l'antenne.

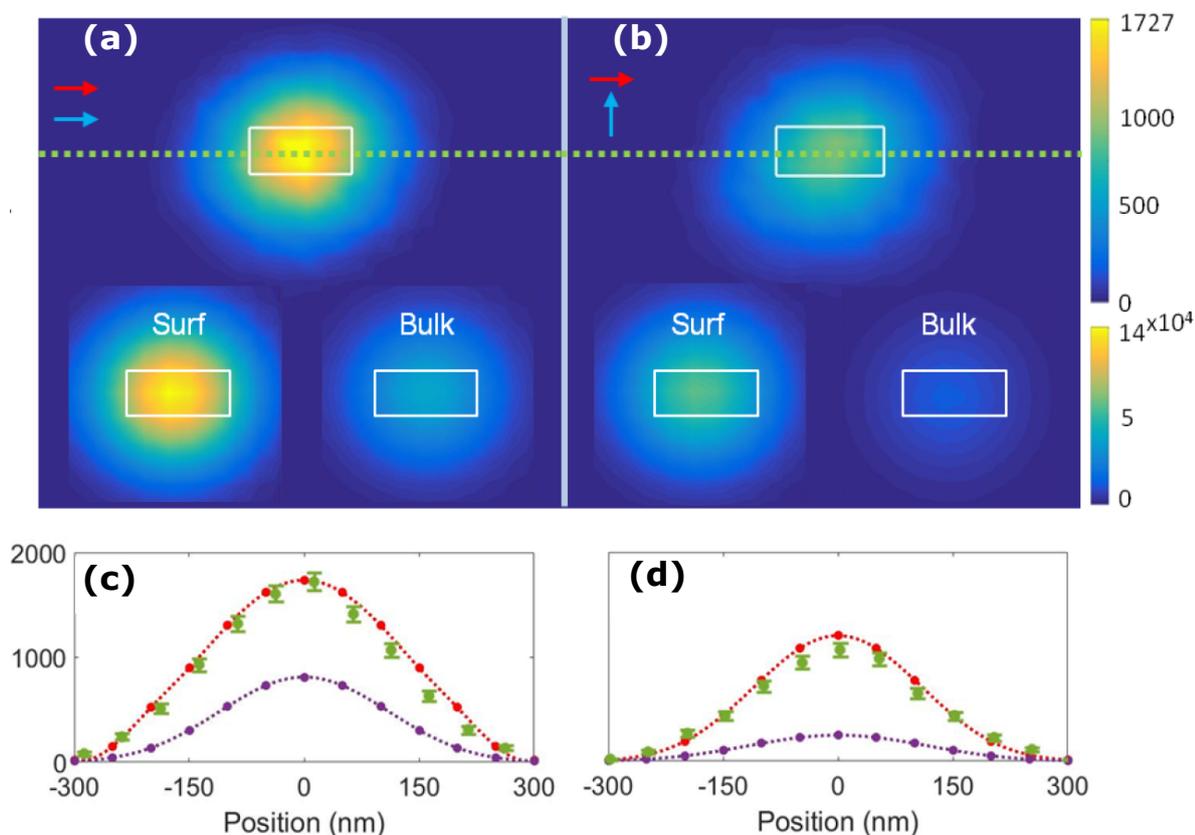


FIGURE 2.3 – Cartographies SHG d'une antenne d'aluminium de  $225 \times 100 \times 35 \text{ nm}^3$  de long avec un champ d'excitation polarisé dans l'axe de l'antenne, et une collection sélectionnant le champ harmonique polarisé (a) dans l'axe de l'antenne et (b) perpendiculairement à l'antenne. Les contributions simulées de la réponse de surface et de volume sont mises en regard dans les deux configurations. Les coefficients de Rudnick et Stern associés à chaque cartographie sont choisis de norme unitaire. (c-d) Les profils d'intensité évalués le long d'une ligne pointillée passant par l'axe de l'antenne sont tracés dans le cas de la cartographie mesurée (en vert), de la réponse de surface (en pointillés rouges) et de la réponse de volume (en pointillés vert). Les profils d'intensité des simulations sont renormalisés par un facteur  $\sim 12 \cdot 10^{-3}$  pour ajuster la courbe de surface à celle mesurée.

Du point de vue numérique, nous nous sommes attachés à reproduire le dispositif

expérimental d'excitation : faisceau gaussien, objectif à immersion d'huile, présence du substrat. De même, la collection a été reproduite de façon réaliste. Pour chaque configuration, les courants à l'harmonique sont calculés de façon auto-consistante, puis leur rayonnement en champ lointain est évalué afin d'obtenir l'intensité SHG collectée par l'objectif. Nous sommes ainsi capables de tracer une cartographie de la réponse SHG de la particule en nombre de photons par seconde. Le point de focalisation est de coordonnée  $z = 0$ , et quadrille le voisinage de la structure. Pour chaque cartographie mesurée, nous calculons séparément la contribution du terme de surface  $\chi_{s,\perp\perp\perp} : \mathbf{EE}$  et du terme de volume  $\gamma_b \nabla (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})$ . Mentionnons que les valeurs des coefficients de Rudnick et Stern (qui pondèrent les contributions SHG du métal) sont choisies d'après le modèle hydrodynamique :  $a = 1$ ,  $b = -1$  et  $d = 1$ . Les cartographies simulées de la contribution de volume  $\gamma_b$  et de surface  $\chi_{s,\perp\perp\perp}$  sont mises en regard de la mesure dans chaque configuration (figure 2.3(a,b)), tandis que la seconde contribution de surface  $\chi_{s,\parallel\parallel\perp}$ , significativement plus faible que la première dans l'aluminium [34], ( $|a\chi_{s,\perp\perp\perp}|^2 / |b\chi_{s,\parallel\parallel\perp}|^2 \sim 50 \gg 1$ ), n'est pas représentée.

En comparant les ordres de grandeurs du nombre de photons harmoniques générés par seconde (échelle de couleur des figure 2.3(a,b)), nous constatons que les simulations prédisent une réponse SHG ( $\sim 1.4 \times 10^5$  ph/sec) environ deux ordres de grandeur supérieure aux mesures ( $\sim 1.7 \times 10^3$  ph/sec). Cela peut être expliqué par les pertes réelles le long de la ligne de collection (évaluées à 72.7%), les pertes à la transmission de l'objectif (20% selon le constructeur) et par la sensibilité des détecteurs de photons (25% à 450 nm selon le constructeur). Ces pertes réelles ne sont pas prises en compte dans les simulations et diminuent la transmission totale de 95%. Pour pouvoir comparer quantitativement les topologies des cartographies dans les deux configurations de collection, nous avons tracé en figures 2.3(c-d) le profil d'intensité SHG le long de l'axe de l'antenne. Les contributions de surface et de volume sont renormalisées en (c) afin d'ajuster au mieux la courbe de la contribution de surface avec les mesures, et le facteur de renormalisation ( $\sim 12 \cdot 10^{-3}$ ) est appliqué aussi en (d). La réponse SHG de surface renormalisée montre un accord remarquable avec la SHG mesurée (au bruit des détecteurs près) : le modèle permet donc une approche quantitative de la simulation de réponses non-linéaires.

Cependant, la comparaison des cartographies de surface et de volume ne permet pas ici de déterminer la contribution principale. En effet, l'ajustement de la courbe pour la contribution de volume (non représentée) présente aussi un très bon accord avec la courbe mesurée.

### 2.2.6 Prédominance de la contribution de surface dans une antenne d'aluminium

J'ai mené une étude numérique de la SHG en calculant les cartographies en fonction de la géométrie et des configurations d'excitation et de collection. Il apparaît que parmi ces simulations, celle d'une antenne de 425 nm de long présente des réponses de volume et de surface distinguables dans certaines configurations.

La figure 2.4 montre les cartographies SHG de cette antenne mesurées dans les deux configurations de collection (SHG polarisé  $x$  ou  $y$ ). Leur topologie présente dans chaque cas deux lobes bien marqués situés aux extrémités de l'antenne, forte-

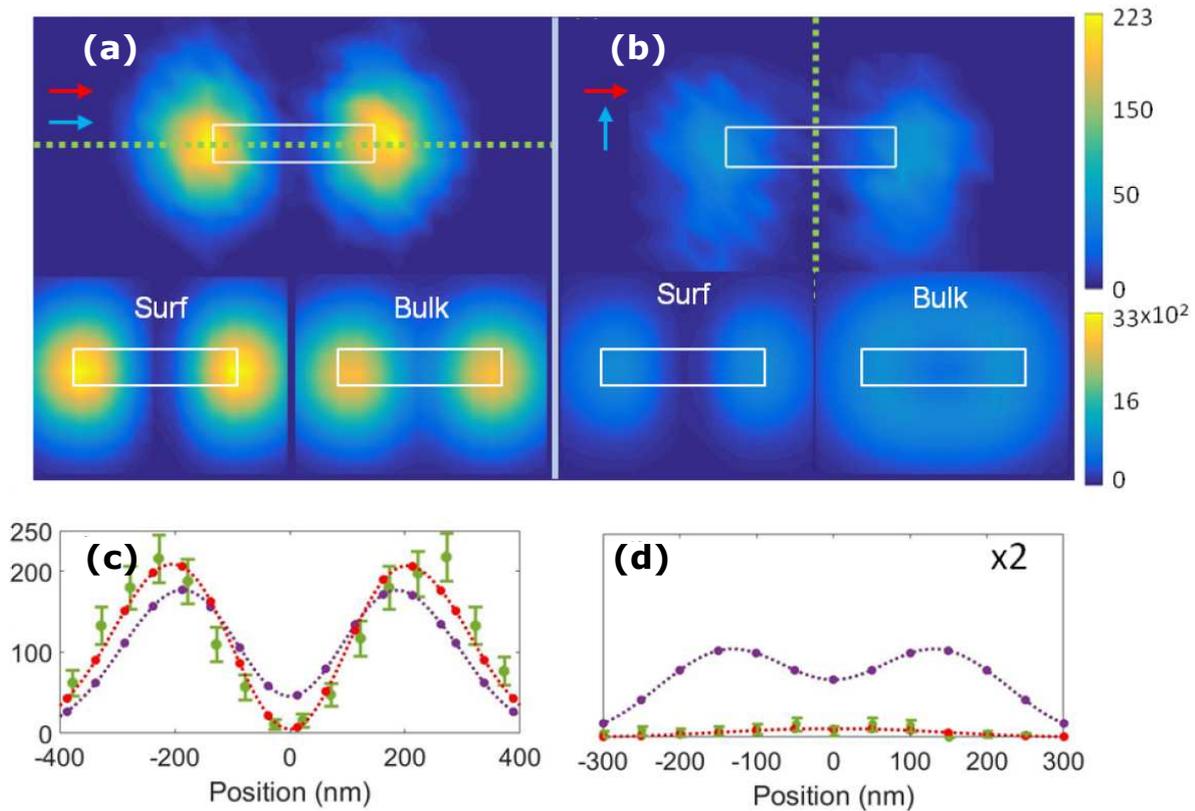


FIGURE 2.4 – Cartographies SHG d’une antenne d’aluminium de 425 nm de long avec un champ d’excitation polarisé dans l’axe de l’antenne, et une collection sélectionnant le champ harmonique polarisé (a) dans l’axe de l’antenne et (b) perpendiculairement à l’antenne. Les contributions simulées de la réponse de surface et de volume sont mises en regard dans les deux configurations. Les coefficients de Rudnick et Stern associés à chaque cartographie sont choisis de norme unitaire. (c-d) Les profils d’intensité évalués le long d’une ligne pointillée passant par l’axe de l’antenne sont tracés dans le cas de la cartographie mesurés (en vert), de la réponse de surface (en pointillés rouges) et de la réponse de volume (en pointillés vert). Les profils d’intensité des simulations sont renormalisés pour prendre en compte les pertes réelles.

ment semblables à la contribution de surface. La SHG est donc spécifiquement observée lorsque l’excitation est localisée sur une des extrémités de l’antenne, et très faible lorsque le point de focalisation du laser est centré. Cela s’explique par la symétrie du mode excité à la fréquence fondamentale, ici un mode quadripolaire (non représenté). Un exemple de mode quadripolaire est illustré en figure 1.8(b) dans le cas d’une antenne de longueur 225 nm. Ce type de mode — sombre — est symétrique selon l’axe  $y$ , ne se couple donc pas avec l’excitation d’un laser focalisé au centre du mode, de type antisymétrique. À l’inverse, un laser décentré est capable d’exciter le mode quadripolaire. Pour comprendre cela, on peut se représenter l’antenne comme une corde de Melde, les modes plasmoniques (associés aux courants surfaciques de charge) comme des modes de vibration et le laser comme un pot vibrant excitant

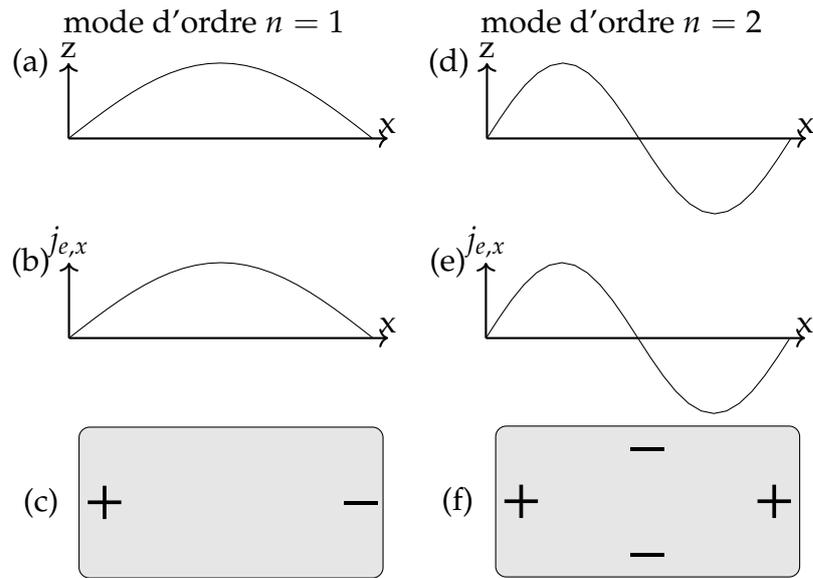


FIGURE 2.5 – Analogie entre les modes de vibration en amplitude d’une corde de Melde et les modes plasmoniques : (a) allure de la corde de Melde excitée selon le mode d’ordre 1, (b) allure des courants de surface suivant  $x$  et (c) répartition des charges associés au mode plasmonique dipolaire. Une comparaison semblable entre le mode d’ordre 2 et le mode quadripolaire est faite en (d,e,f).

une certaine portion de cette corde. La figure 2.5 décrit l’allure des modes d’ordre 1 et 2 pour la corde et l’antenne plasmoniques. Le mode quadripolaire est un mode d’ordre 2, présentant un nœud de courant surfacique au centre de la corde, et deux ventres de courant situés à mi-chemin entre le nœud et les extrémités de la corde. Si le pot vibrant excite le voisinage du centre de la corde, le mode quadripolaire ne sera pas excité car le couplage corde–pot vibrant est faible près d’un nœud (la puissance transmise est en  $\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E}_{\text{laser}} \simeq 0$ ). Il faut placer le pot vibrant près d’un ventre de courant pour observer un couplage. Cette analogie, bien que faisant intervenir des ondes transverses au lieu des ondes longitudinales des plasmons de surface, donne une intuition de l’effet de la position du laser sur la réponse.

Les cartographies simulées de la réponse de volume varient notablement selon la configuration de collection : la contribution de volume a selon les cas deux lobes moins démarqués (figure 2.4(a)) ou une allure de « doughnut » (figure 2.4(b)). La comparaison entre d’une part les cartographies réelles et de volume, et d’autre part les cartographies réelles et de surface, suggère que la source de SHG dans l’antenne d’aluminium proviens principalement de la non-linéarité de surface. Ce résultat est en accord avec les mesures des coefficients de Rudnick et Stern  $|a| = 2.30 \pm 0.72$  et  $|d| = 0.009 \pm 0.002$  réalisés par Teplin et *al* [34]. *La topologie de la cartographie SHG permet donc d’inférer l’origine de la non-linéarité dans ce système.* Pour déterminer quantitativement la contribution dominante sans connaître a priori les coefficients de Rudnick et Stern, nous avons tracé le profil d’intensité SHG le long d’un axe —horizontal ou vertical— pour les trois cartographies —mesurée, surface et volume— pour différentes configurations d’excitation et de détection (figure 2.3(c,d)). Les profils d’inten-

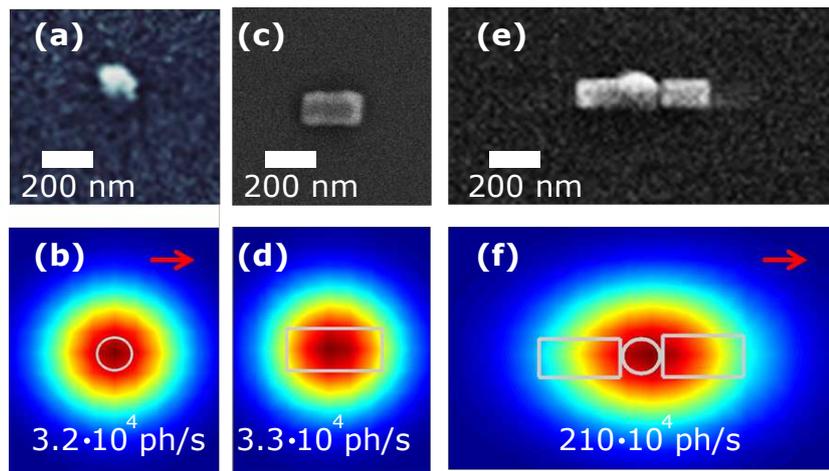


FIGURE 2.6 – (a) Image FESEM d’un cristal de KTP seul et (b) cartographie SHG simulée d’un cristal de KTP sphérique de rayon 40 nm orienté vers la droite (flèche rouge). (c) Image FESEM d’une antenne d’aluminium seule Al225 et (d) cartographie SHG simulée correspondante. (e) Image FESEM d’une structure hybride Al225-KTP-Al225 et cartographie simulée de la structure hybride pour une orientation du cristal vers la droite (f). Les échelles de couleurs sont linéaires, et la valeur maximale est spécifiée en insert pour chaque configuration.

sité des simulations sont renormalisés, de la même façon que pour la figure 2.3(c,d), de sorte à ajuster la réponse de surface sur les mesures.

L’absence d’annulation de la réponse de volume lorsqu’on focalise le laser au centre de l’antenne (figure 2.4(a,c)) implique que le coefficient  $d$  associé au terme de volume, choisi égal à 1 dans les simulations, est en réalité plusieurs ordres de grandeur inférieur à 1 en valeur absolue. Ce résultat transparait aussi si l’on considère une polarisation SHG perpendiculaire à l’axe de l’antenne (figure 2.4(b,d)) : Le profil le long de l’axe verticale de la contribution de volume présente deux maxima à 100 ph/s qui n’apparaissent pas dans la cartographie mesurée, proche de 0. Les coefficients de Rudnick et Stern étant fonction des irrégularités de surface donc de la façon dont les antennes sont construites, nous concluons ici que la contribution de volume est négligeable par rapport à celle de surface dans les structures en aluminium utilisées par l’équipe.

Après avoir déterminé l’origine de la SHG dans les particules d’aluminium, l’enjeu de la suite de ce travail est de maximiser la génération de photons harmoniques.

### 2.3 Exaltation de la réponse SHG d’un métal par résonance plasmonique

La génération de second harmonique dépend d’une multitude de facteurs. On a mentionné par exemple dans la partie 2.2 l’importance de finesse de la résonance. De ce point de vue, le choix du matériau est important et fait l’objet de la partie 2.3.1. De plus, nous avons vu que pour exalter la SHG, il faut optimiser l’efficacité du couplage

en champ lointain aux fréquences fondamentale et harmonique. Dans le chapitre 1, il a été montré qu'une particule de petite taille *se couple d'autant mieux avec un rayonnement que la fréquence d'excitation est proche de la fréquence d'une résonance plasmonique i.e. d'un mode propre du système*. Pour les particules métalliques de taille  $\sim 100$  nm, la longueur d'onde caractéristique est dans le visible ou le proche infra-rouge. Comme nous avons choisi de travailler avec une excitation à 850 nm générant de la SHG à 425 nm, nous décrirons dans la partie 2.3.2 la façon dont nous « accordons en longueur d'onde » une antenne afin de faire coïncider la fréquence d'excitation et la fréquence harmonique avec des fréquences de résonance plasmonique.

### 2.3.1 Importance du métal

Afin de maximiser l'exaltation du champ proche et le couplage en champ lointain, les résonances mises en jeu doivent être le plus piquées possible. Le facteur de qualité des résonances plasmoniques dépendant entre autres des pertes non radiatives au sein du métal, il est important de limiter les pertes joules et les transitions interbandes. Nous nous intéressons dans ce travail au comportement, fonction de ces deux critères, de trois métaux que nous sommes capables de déposer en particules de taille contrôlée : l'or, l'argent et l'aluminium.

Toute l'information sur les pertes non radiatives est contenue dans la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. Nous avons explicité dans les parties 1.2.1 et 1.2.2 les expressions des permittivités des diélectriques et des métaux. Cela permet de séparer la contribution de l'effet joule de celle des transitions interbandes. Les pertes non radiatives intrabandes dépendent explicitement de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique  $\varepsilon_r^{\text{Drude}}$  associée au modèle de Drude ou de Lorentz 1.9 et 1.11. En particulier, montrons par un raisonnement simple que la partie imaginaire de la permittivité diélectrique d'un métal de Drude croît comme  $\lambda^3$  : la partie imaginaire de l'expression 1.11 a pour expression

$$\text{Im}(\varepsilon_r^{\text{Drude}}) = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{\omega^4 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.33)$$

Dans le visible,  $\omega \sim 2 \times 10^{15} \text{s}^{-1} \gg \gamma \sim 1 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$  [15], donc

$$\text{Im}(\varepsilon_r^{\text{Drude}}) \sim \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} = \frac{\omega_p^2 \gamma}{(2\pi c)^3} \lambda^3 \quad (2.34)$$

Asymptotiquement, on observe cette tendance dans les mesures de la permittivité diélectrique de l'or [15], de l'argent [2] et de l'aluminium [13] tracées dans la figure 2.7.

La présence de transitions interbande induit une déviation de la partie imaginaire mesurée par rapport à  $\varepsilon_r^{\text{Drude}}$ . La contribution des transitions interbandes est ainsi aisée à extraire (voir figure 2.7). L'argent présente un grand écart avec le modèle de Drude en dessous de 330 nm, d'où la présence de transitions interbandes. L'or a des transitions interbandes en dessous de 630 nm. L'aluminium a une absorption bien supérieure aux deux autres métaux, mais malgré cela, les transitions interbandes de l'aluminium sont moins marquées. La figure 2.8 montre trois spectres d'absorption correspondant à des antennes d'argent, d'or et d'aluminium de différente longueur.

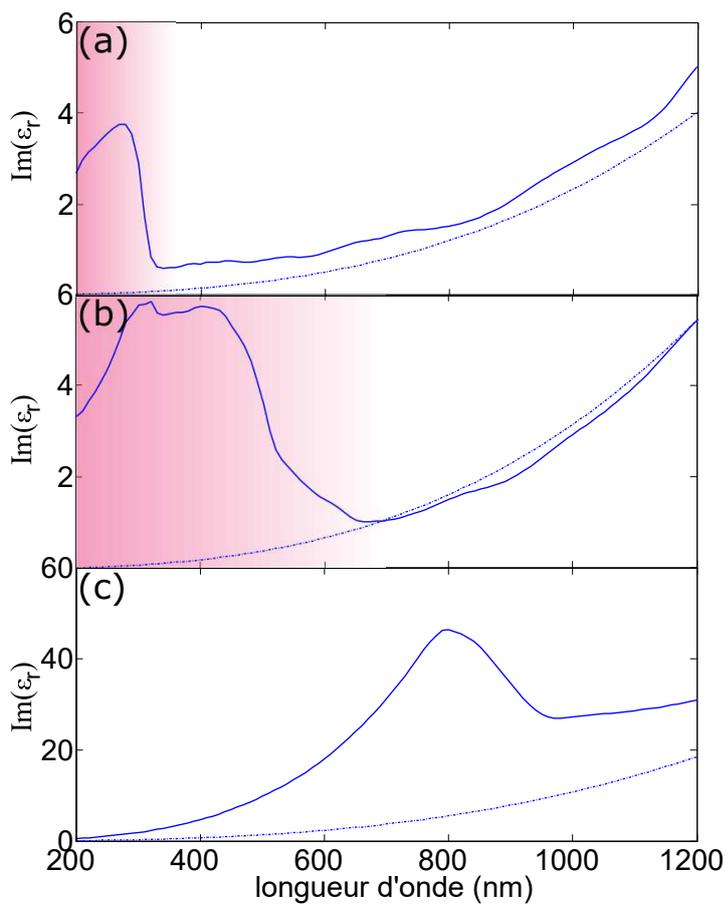


FIGURE 2.7 – *En trait plein* : partie imaginaire de la permittivité diélectrique mesurée pour (a) l'argent [2], (b) l'or [15], et (c) l'aluminium [13]. *En ligne pointillée* : la contribution intrabande (Drude), et *en rouge* : la présence de transitions interbandes.

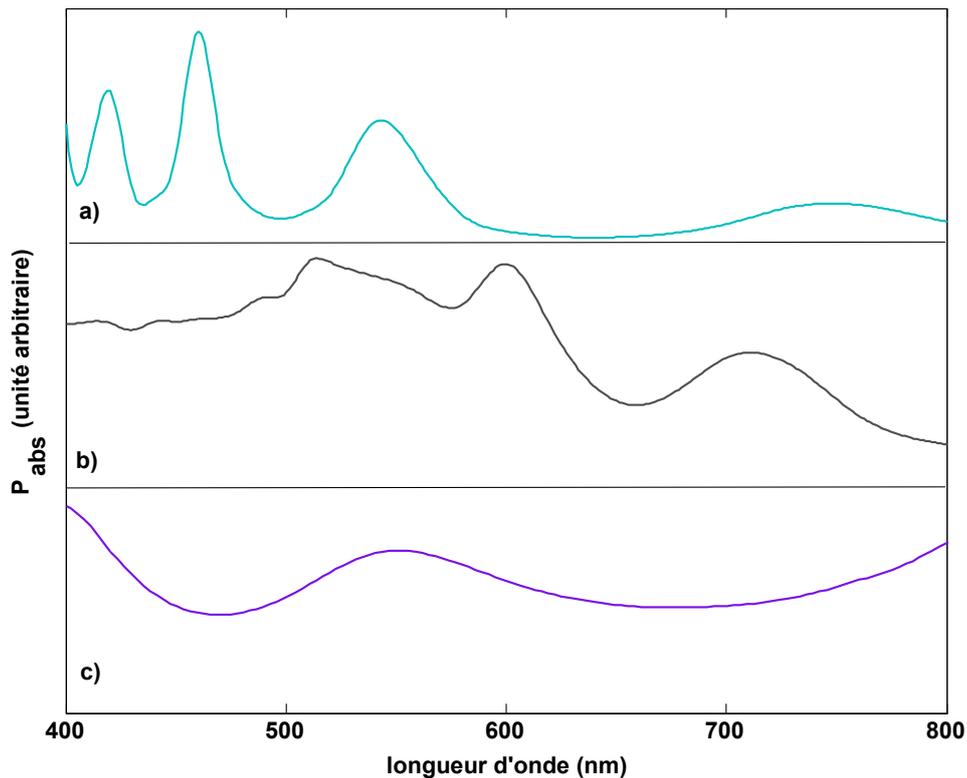


FIGURE 2.8 – Spectre d’absorption (a) d’une antenne d’argent de longueur 350 nm, (b) d’une antenne d’or de longueur 500 nm et (c) d’une antenne d’aluminium de longueur 200 nm. Ces spectres sont issus de simulations numériques par éléments finis réalisées dans le cas d’une excitation par une source dipolaire située à une extrémité de l’antenne.

On peut constater que les résonances de l’aluminium sont bien moins piquées que celles de l’or et de l’argent, ce qui est la conséquence de fortes pertes radiatives et non radiatives. Remarquons de plus que l’antenne d’or n’a pas de résonance en dessous de 600 nm, comme attendu compte tenu des fortes transitions interbandes de l’or dans cette plage de longueur d’onde. Par conséquent, l’or n’est pas un bon candidat pour réaliser des structures fortement non-linéaires car il n’autorise pas de résonance plasmonique aux fréquences harmoniques, proches de 400 nm. Concernant l’argent et l’aluminium, les résonances plasmoniques couvrent tout le spectre du visible, avec néanmoins une forte différence en terme de finesse entre les deux matériaux. On comparera à cet effet l’allure de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique à 550 nm pour l’argent (0.8) et l’aluminium (13).

Parce qu’il a des résonances piquées et permises dans tout le spectre visible, l’argent semble être un candidat idéal pour la réalisation d’antennes résonantes à la fois à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Cependant, la stabilité chimique est aussi un facteur important dans le choix du matériau dont est composée une antenne. L’argent s’oxyde facilement, donc est difficile à caractériser à l’échelle nanométrique. On lui préférera l’aluminium, qui se passive avec une couche d’alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De ce fait, nous avons choisi de travailler avec des structures en aluminium.

### 2.3.2 Influence de la géométrie de l'antenne

Il a été mis en évidence l'importance de la finesse des résonances plasmonique dans le processus de SHG. Nous avons vu dans la partie 1.2.2 que les résonances des particules sont fortement liées à leur géométrie : afin de faire coïncider les longueurs d'onde des résonances de la particule avec les longueurs d'onde de travail (850 nm et 425 nm), nous nous proposons maintenant de caractériser la dépendance entre la longueur de l'antenne et les modes plasmoniques.

Dans la partie 1.3.2, nous avons constaté que lors d'un couplage entre un champ électromagnétique et une particule, le mouvement d'ensemble des électrons dans le métal conducteur entraîne de l'absorption par effet joule. Au lieu de calculer numériquement les coefficients de couplage des modes plasmoniques d'une antenne de taille donnée pour la caractériser, nous adoptons une approche plus proche de la démarche expérimentale évaluant l'absorption par l'antenne dans le visible, puis en modifiant la longueur de l'antenne afin de se placer dans une géométrie présentant une résonance plasmonique à la longueur d'onde de travail 850 nm.

Numériquement, nous avons calculé l'absorption d'antennes de différentes tailles excitées par un dipôle. Ce type de source présente l'intérêt de générer un rayonnement susceptible d'exciter tous les modes, y compris les modes sombres. Parmi les différentes antennes simulées, deux configurations se démarquent par leur caractère résonant à 850 nm : les antennes de longueur 425 nm et 225 nm (voir figure 2.9). Les cartographies de ces antennes ont déjà été discutées dans les parties 2.2.5 et 2.2.6. En particulier, nous avons vu que le mode excité à 850 nm est un mode dipolaire dans le cas de l'antenne de 225 nm de long, et un mode quadripolaire dans le cas de l'antenne de 425 nm de long.

Une résonance plasmonique se traduit par une exaltation du champ. En remarquant que la contribution de surface 2.22 de la réponse SHG dépend quadratiquement de l'excitation à la fréquence fondamentale du champ source, on montre ainsi théoriquement qu'une résonance plasmonique s'accompagne d'une exaltation de la réponse à l'harmonique. Expérimentalement, Maeliss Ethis de Corny a mesuré les cartographies de réponse SHG pour des antennes de taille variant de 125 nm à 525 nm par pas de 50 nm [38]. Deux configurations se démarquent : les antennes de longueur 425 nm et 225 nm présentent des réponses SHG plus importantes comparées aux antennes de dimensions proches. Cela confirme que la présence d'une résonance à l'excitation exalte la réponse SHG. Cependant, en comparant l'antenne de longueur 425 nm avec celle de longueur 225 nm, il apparaît que la réponse SHG de la première est près de 7 fois plus faible que celle de la seconde. Cette observation est contre-intuitive pour deux raisons : (i) les facteurs de qualités des résonances plasmoniques à 850 nm sont proches ( $\sim 3$  pour les deux structures) donc l'exaltation de la SHG est du même ordre de grandeur dans les deux configurations, et (ii) le volume de l'antenne de 425 nm de long est environ deux fois plus important que celui de l'antenne de 225 nm. L'antenne de grande longueur possède donc « plus de sources non-linéaires », et on pourrait naïvement supposer que sa réponse SHG est plus importante. Pour comprendre la différence entre les deux structures, il faut s'intéresser à leur comportement à  $\lambda = 425$  nm. Comme mentionné précédemment, une particule résonante est aussi une antenne accordée pour radier le champ électromagnétique à une fréquence donnée. Par conséquent, une antenne métallique possède une ré-

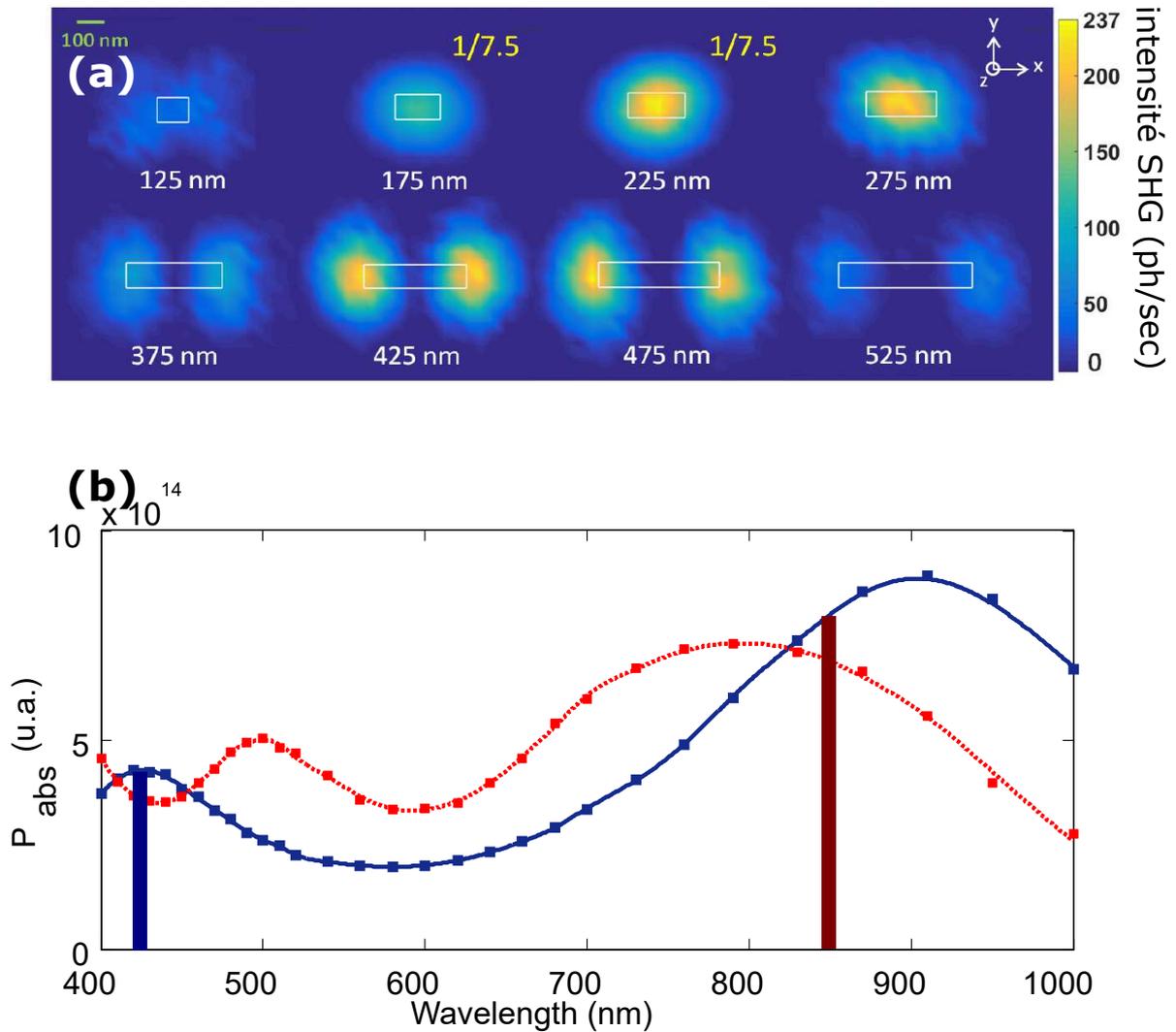


FIGURE 2.9 – (a) Cartographies SHG expérimentales d’antennes d’aluminium dont la longueur varie de 125 nm à 525 nm par pas de 50 nm. Le champ d’excitation et le champ collecté sont polarisés dans l’axe des antennes. Par souci de lisibilité, les échelles de couleur pour les antennes de 175 nm et 225 nm ont été redimensionnées par un facteur 1/7.5. (b) Spectre d’absorption obtenu par simulation numérique des antennes de longueur 225 nm et 425 nm. *Insert* : l’excitation est réalisée avec une source dipolaire à droite de l’antenne

ponse SHG d'autant meilleure qu'elle a une résonance plasmonique à une fréquence proche de la fréquence harmonique. Dans notre cas, l'antenne de longueur 225 nm est résonante à 425 nm (on dit qu'elle est *doublement résonante*) alors que l'antenne de 425 nm ne l'est pas (on dit qu'elle est *simplement résonante*). Les mesures confirment ce point : la particule doublement résonante émet 7.5 fois plus de photons à l'harmonique que la particule simplement résonante, quand bien même l'aire de la surface de la première est moindre que l'aire de la surface de la seconde. Dans ce contexte, les particules résonantes aux longueurs d'onde fondamentale et harmonique exaltent fortement le champ à l'émission comme à l'excitation [39, 40]. Des structures semblables ont été récemment réalisées en couplant un nano-cylindre d'or à une antenne en forme de « V » d'une taille de 150 nm [39], ou en couplant trois structures en or [40]. À la différences des structures étudiées dans ces travaux, qui sont composées de plusieurs structures résonant à des fréquences distinctes et couplées ensemble afin que l'ensemble soit doublement résonant, les antennes que nous avons décrites sont résonantes à la fois au fondamental et à l'harmonique. Elles sont donc beaucoup plus compactes, car une seule particule supporte les deux résonances plasmoniques. De plus, dans les études [39, 40], la SHG générée par le métal est exaltée de façon très locale. En effet, l'exaltation simultanée du champ proche aux fréquences fondamentale et harmonique a nécessairement lieu au niveau du gap, ce qui n'est pas le cas pour les monomères doublements résonants présentés dans ce chapitre, dont les modes dipolaire et quadripolaire se recouvrent très largement.

### 2.3.3 Comparaison avec un cristal non-linéaire

À la différence des métaux, les matériaux avec une non-linéarité dite *intrinsèque* possèdent un  $\chi^{(2)}$  non nul car leur maille cristalline n'est pas centrosymétrique.

La figure 2.10 présente la cartographie SHG d'un cristal de KTP sphérique de 40 nm de rayon et d'une antenne d'aluminium seule de longueur 225 nm. Nous observons qu'un cristal sphérique de 40 nm a une réponse SHG  $\sim 1 \times 10^4$  photons/s du même ordre de grandeur qu'une antenne seule (comparaison des figures 2.10(b,d)). Il est remarquable qu'un matériau sans non-linéarité intrinsèque puisse, sous certaines conditions de géométrie, générer un signal SHG de même ordre de grandeur qu'un cristal non-linéaire. Modérons cette observation : si on rapporte cette réponse non-linéaire au volume au carré de la particule considérée, le cristal de KTP génère  $4.4 \times 10^{-7}$  photons/s/nm<sup>6</sup>, soit 10 fois plus que l'antenne doublement résonante ( $5.3 \times 10^{-8}$  photons/s/nm<sup>6</sup>).

**Conclusion** Une particule métallique doublement résonante voit sa réponse non-linéaire fortement exaltée par trois conséquences de la résonance plasmonique :

1. Le fort couplage en champ lointain implique une forte conversion *photons d'excitation*  $\rightarrow$  *plasmon à la fréquence fondamentale*
2. La non-linéarité dépendant quadratiquement du champ, la conversion de plasmons à la fréquence fondamentale en plasmons à l'harmonique est fortement amplifiée par exaltation du champ proche.

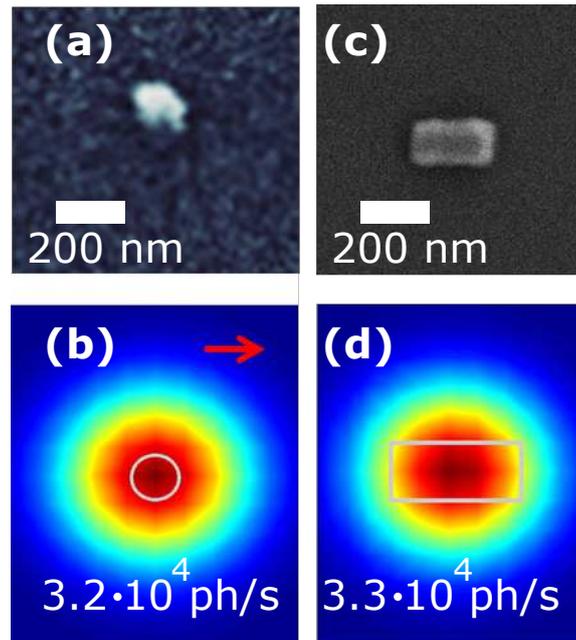


FIGURE 2.10 – (a) Image FESEM d'un cristal de KTP seul et (b) cartographie SHG simulée pour une orientation du cristal vers la droite (flèche rouge). (c) Image FESEM d'une antenne d'aluminium seule Al225 et (d) cartographie SHG simulée correspondante.

3. Le fort couplage en champ lointain à l'harmonique implique que la structure radie facilement le champ généré en SHG.

Les structures à la géométrie contrôlée réunissant ces trois critères présentent un comportement non-linéaire du même ordre de grandeur que des matériaux non-linéaires standards malgré l'absence de non-linéarité intrinsèque de volume.

## 2.4 Étude de la SHG dans une structure composite métal-diélectrique

Dans la partie qui précède, nous nous sommes attachés à exalter la réponse SHG d'une particule métallique. Les phénomènes déterminant d'une telle entreprise — exaltation locale du champ et couplage en champ lointain — permettent d'obtenir des réponses harmoniques fortes malgré l'absence de non-linéarité intrinsèque de volume. L'idée du développement qui suit est d'utiliser des structures plasmoniques pour exalter la SHG dans des matériaux diélectriques non-linéaires, bénéficiant ainsi du meilleur des deux types de structures : exaltation et non-linéarité.

Dans la partie 2.4.1, nous montrerons un exemple d'exaltation de la SHG dans une structure hybride, et nous discuterons en 2.4.2 de sa dépendance avec la taille des antennes. Ensuite nous détaillerons en 2.4.3 et 2.4.4 l'influence de l'orientation cristalline et sa mesure expérimentale. Enfin, il sera discuté en 2.4.5 des conditions d'optimisation de la SHG dans des diélectriques non-linéaires fortement couplés à des structures plasmoniques, et nous présenterons en 2.4.6 des résultats expérimentaux.

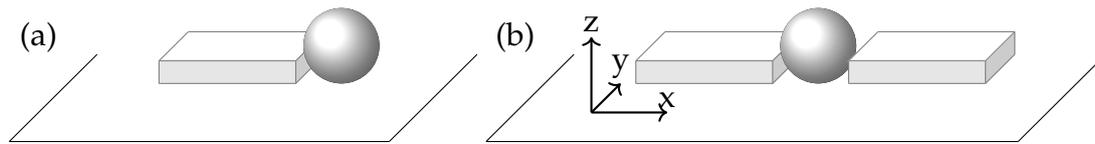
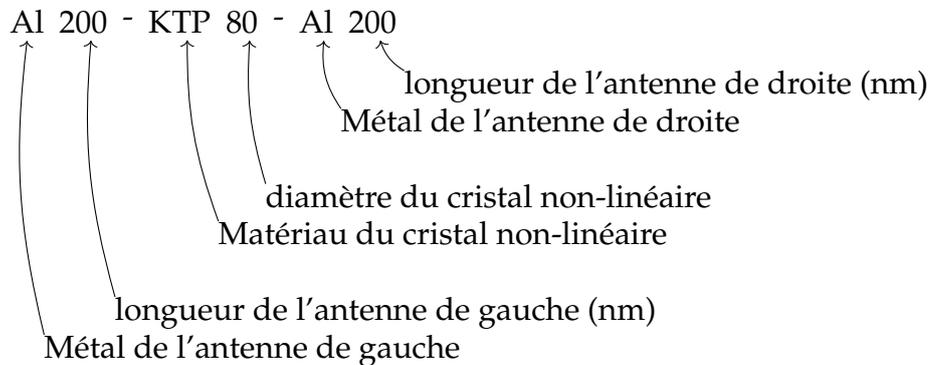


FIGURE 2.11 – Représentation schématique d'une structure hybride composée d'un cristal non-linéaire sphérique à proximité (a) d'une antenne métallique ou de (b) deux antennes.

taux récents.

### 2.4.1 Facteur d'exaltation théorique

Aux extrémités d'une antenne résonante, le champ proche est exalté par un facteur  $\sim 3$  (Chapitre 1, partie 1.4.3). Un cristal non-linéaire localisé à cet emplacement verra donc sa réponse SHG augmentée de plusieurs ordres de grandeur. De même, le gap entre deux antennes présente une exaltation significative du champ d'excitation [7] qui, en présence d'un milieu non-linéaire, peut conduire à générer de la SHG avec une efficacité bien supérieure à celle d'un cristal seul. Ces observations suggèrent de restreindre l'étude des structures hybrides à des particules composées d'un cristal posé à l'extrémité d'une antenne (voir figure 2.11(a)), ou encadré par deux antennes de métal (voir figure 2.11(b)). Notre première intuition a été de choisir des antennes doublement résonantes excitées par un faisceau laser polarisé dans l'axe des antennes. Par souci de clarté, nous choisissons une nomenclature compacte pour nommer les particules hybrides, par exemple :



Dans la mesure où le champ proche à la fréquence fondamentale est fortement orienté selon l'axe des antennes dans le gap, nous avons choisi d'orienter la structure cristalline du KTP de sorte que la composante de plus grande non-linéarité ( $\chi_{333}$ ) coïncide avec l'axe des antennes. Dans la suite de cette partie, nous définissons la base  $(x, y, z)$  telle que  $x$  est selon l'axe des antennes,  $y$  est parallèle au substrat et perpendiculaire à  $x$ , et  $z$  est dans le sens de propagation du faisceau incident (normal au substrat, comme détaillé dans la figure 2.11).

La présence de particules métalliques à proximité du cristal modifie de façon significative la non-linéarité de l'ensemble : on constate une augmentation par un facteur 60 de la réponse SHG lorsque l'on compare la particule composite à chacun de ses éléments pris seul (comparaison des figures 2.12(b,f) et (d,f)). La réponse SHG de

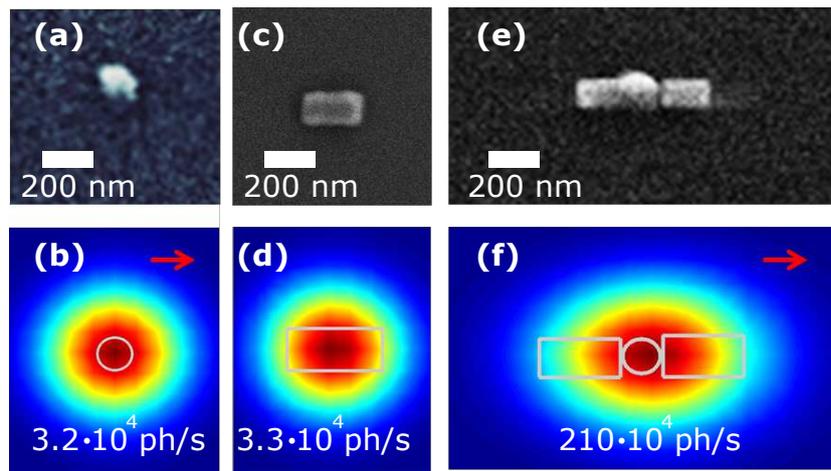


FIGURE 2.12 – (a) Image FESEM d’un cristal de KTP seul et (b) cartographie SHG simulée d’un cristal de KTP sphérique de rayon 40 nm orienté vers la droite (flèche rouge). (c) Image FESEM d’une antenne d’aluminium seule Al225 et (d) cartographie SHG simulée correspondante. (e) Image FESEM d’une structure hybride Al225-KTP-Al225 et cartographie simulée de la structure hybride pour une orientation du cristal vers la droite (f). Les échelles de couleurs sont linéaires, et la valeur maximale est spécifiée en insert pour chaque configuration.

la structure composite est vingt fois plus importante que la somme de celles de ses composantes. Ce résultat montre que les structures à doubles antennes sont susceptibles d’exalter encore davantage la SHG en comparaison avec des antennes simples.

### 2.4.2 Influence des dimensions de l’antenne

Le caractère doublement résonant de l’antenne dépend a priori de l’indice du ou des milieux à proximité du métal. L’ajout d’un cristal, bien que permettant une réponse SHG plus forte, entraîne à priori un couplage entre les modes qui modifie le caractère doublement résonant des antennes à 850 et 425 nm. Or nous avons vu dans la partie 2.3.2 que si une antenne perd son caractère doublement résonant, sa réponse SHG est dégradée par un ordre de grandeur. Afin de vérifier dans un premier temps si le couplage entre une antenne de longueur 200 nm et un cristal sphérique modifie le caractère doublement résonant, nous avons calculé la réponse SHG maximale d’une structure comportant une seule antenne et un cristal non-linéaire Al-KTP en fonction des dimensions (longueur et largeur) de l’antenne. La configuration de plus forte non-linéarité n’est plus obtenue pour une longueur d’antenne de 225 nm mais de 200 nm. Ce léger décalage traduit l’influence du diélectrique sur la résonance.

Ajoutons que la réponse SHG chute de moitié lorsque la longueur de l’antenne diffère de plus d’une trentaine de nm de cette valeur indiquant une très grande sensibilité. La dépendance de la non-linéarité avec la largeur de l’antenne est beaucoup moins marquée (figure 2.13), mais diminue néanmoins à raison d’environ  $1 \times 10^4$  ph/s/nm lorsque la largeur de l’antenne diffère significativement de 80 nm. On pourrait expliquer la diminution de la SHG pour les grande largeurs par l’éloignement entre le cristal et les points chauds situés aux coins de l’antenne. À l’inverse, si on consi-

dère des faibles largeurs, le champ exalté par l'antenne devient très localisé, donc la zone du cristal au voisinage de l'antenne diminue. La configuration pour laquelle le compromis entre ces deux phénomènes conduisant à la plus forte non-linéarité est atteinte conformément à l'intuition lorsque la largeur de l'antenne est proche en valeur du diamètre du cristal de KTP.

La valeur maximale de la réponse SHG ( $\sim 1 \times 10^6$  ph/s) est à mettre en regard de celle d'une antenne doublement résonante seule ou d'un cristal seul  $\sim 3 \times 10^4$  ph/s et d'une structure hybride composée de deux antennes  $\sim 2 \times 10^6$  ph/s. Les structures hybrides Al200-KTP80 et Al225-KTP80-Al225 ont donc des réponses comparables — quand bien même il n'a pas été vérifié si la géométrie de cette dernière structure est optimale. Ce résultat nous amène naturellement à étudier la dépendance de la réponse SHG des structures hybrides type Al-KTP-Al avec la géométrie des antennes. Ce type de structure hybride présente une exaltation du champ encore plus marquée que dans le cas d'une antenne seule, d'où une non-linéarité encore plus marquée que dans la configuration à une antenne. La figure 2.13(b) présente la SHG d'une particule composite dont une des antennes est de longueur constante 200 nm tandis que l'autre antenne varie en longueur. Remarquons que le cas symétrique, Al200-KTP80-Al200, a une réponse SHG proche de  $6 \times 10^6$  ph/s, soit six fois plus que Al200-KTP80, et 200 fois plus que le cristal seul. Si une des antennes au sein de la structure hybride est doublement résonante (200 nm) tandis que l'autre est dimensionnée à 450 nm (suggérant que cette antenne n'est que simplement résonante), on observe également une exaltation de la réponse SHG. La position des modes plasmonique des antennes n'est donc pas modifié par la présence d'une seconde antenne.

Nous nous sommes pour l'instant restreint des configurations où le cristal est orienté de sorte que son axe de plus grande non-linéarité soit selon l'axe des antennes. Il est judicieux de s'intéresser aux conséquences d'une orientation moins favorable.

### 2.4.3 Importance de l'orientation du cristal

Des mesures de SHG ont été réalisées sur une structure hybride composée de deux antennes de longueur 200 nm (voir figure 2.14) construite par Nicolas Chauvet et Gilles Nogues. La cartographie de la réponse SHG de cette structure ainsi que deux cartographies correspondant à des simulations pour une orientation cristalline dans l'axe des antennes ou perpendiculaire au substrat sont présentées en figure 2.14(b-d). La cartographie mesurée possède une distribution spatiale très différente de celle issue de la simulation d'un cristal de KTP dont l'axe est aligné avec les structures plasmoniques (comparaison des figures 2.14(b,c)).

Rappelons (cf partie 2.4.1) que le KTP est un matériau fortement anisotrope lorsque l'on considère sa réponse non-linéaire d'ordre 2

$$\mathbf{P}_{2\omega} = \varepsilon_0 \sum_{ijk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \mathbf{u}_i \quad (2.35)$$

Les coefficients non nuls du tenseur non-linéaire d'ordre 2 ont été mesurés par [41, 28, 42, 43]. Nous avons choisi les valeurs fournies par [42] :  $\chi_{113}^{(2)} = 4.04 \times 10^{-12}$  pm/V,

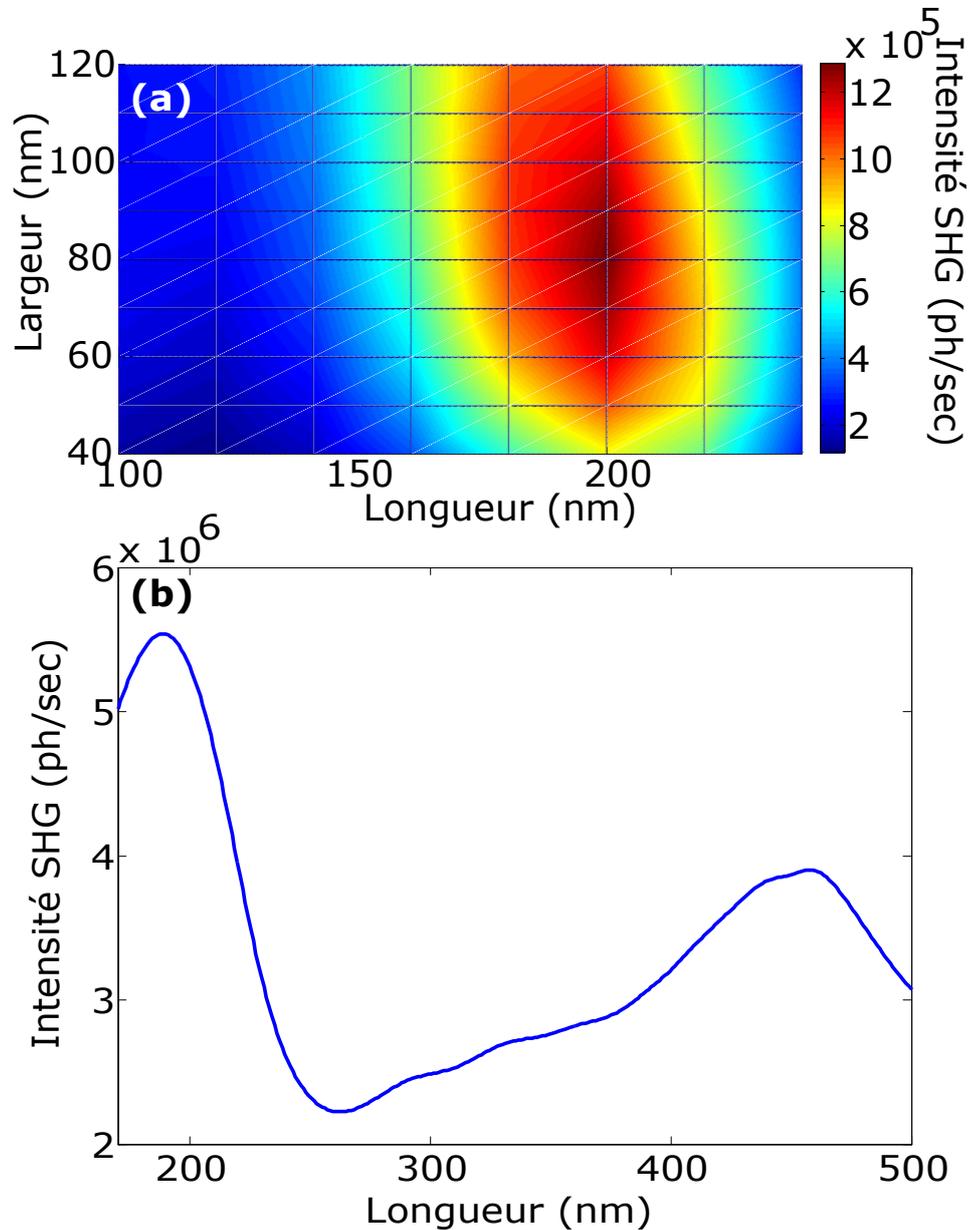


FIGURE 2.13 – (a) Réponse SHG maximale calculée numériquement sur une structure Al-KTP80 en fonction de la largeur et la longueur de l'antenne. Le cristal est positionné à 10 nm de l'antenne. (b) Réponse SHG maximale calculée numériquement sur une structure Al-KTP-Al en fonction de la longueur de l'antenne de gauche. La longueur de l'antenne de droite est fixe de 200 nm.

$\chi_{223}^{(2)} = 7.4 \times 10^{-12}$  pm/V,  $\chi_{311}^{(2)} = 4.24 \times 10^{-12}$  pm/V,  $\chi_{322}^{(2)} = 7.5 \times 10^{-12}$  pm/V et  $\chi_{333}^{(2)} = 30.8 \times 10^{-12}$  pm/V. Ce choix d'indice, conventionnel, donne les coefficient de  $\chi^{(2)}$  dans un référentiel attaché au cristal. On appelle par la suite  $\chi_{333}^{(2)}$  la composante de plus forte non-linéarité du cristal, et *axe de plus forte non-linéarité* l'axe associé.

Discutons sur un exemple l'effet de l'anisotropie du cristal de SHG. Considérons un cristal massif dont les axes propres sont confondu avec les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  du laboratoire. Une onde plane polarisée en  $x$  génère dans ce cristal de KTP une réponse SHG polarisée selon l'axe  $z$  modulée par le coefficient  $|\chi_{311}^{(2)}|^2$ . L'intensité générée est sept fois plus faible comparée à la configuration où l'excitation est selon  $z$ , donc modulée par le coefficient  $|\chi_{333}^{(2)}|^2 \simeq 7 |\chi_{311}^{(2)}|^2$ . L'orientation du KTP est donc déterminante.

Pour évaluer l'impact de l'anisotropie sur la réponse SHG d'un nano cristal couplé à des particules plasmoniques, nous avons repris la simulation de la réponse non-linéaire d'une structure hybride de type Al200-KTP80-Al200 présentée dans la partie 2.4.1, avec un unique changement : l'axe de plus grande non-linéarité du cristal est selon  $z$ . La cartographie obtenue (figure 2.14(d)) présente plusieurs points communs avec le résultat expérimental : on observe deux lobes dont l'amplitude est quantitativement la même que dans le cas où les deux antennes n'interagiraient pas entre elles. La dissymétrie observée expérimentalement peut être due à la proximité du cristal avec l'antenne de gauche comme le montre l'image FESEM, ou à une orientation légèrement différente du cristal. La mesure de la réponse non-linéaire d'une structure hybride, exhibant deux lobes au lieu d'un, suggère que l'orientation du cristal n'est pas selon l'axe des antenne, mais vraisemblablement quasi orthogonale à cet axe.

Ces observations montrent qu'il est possible de construire une structure nanométrique fortement non-linéaire, mais que l'anisotropie du KTP nécessite de *connaître suffisamment finement l'orientation du cristal* afin de construire les antennes de métal avec la bonne orientation.

#### 2.4.4 Protocole de mesure de l'orientation cristalline

De précédents travaux ont caractérisés l'orientation de nanocristaux, en se basant sur la réponse en polarisation [44, 45]. Le mode opératoire consiste à mesurer la puissance de la SHG en fonction de la polarisation de l'excitation (une onde plane dans ces deux études). À la différence de [44, 45], nous implémentons une excitation par un laser fortement focalisé sur le cristal déposé sur le substrat afin de simuler une configuration semblable à celle adoptée expérimentalement. La SHG est ensuite collectée puis propagée vers un cube séparateur. La sélection en polarisation permet d'extraire deux réponses — selon que l'on considère le signal polarisé  $x$  ou  $y$ . Les allures des réponses en polarisation sont ensuite comparées à une collection de réponses en polarisation simulées en choisissant différentes orientations cristallines. Nous pouvons ainsi remonter aux angles d'Euler.

La figure 2.15(a) illustre la convention angulaire choisie pour définir les angles d'Euler.  $\theta$  définit l'angle entre l'axe de plus grande non-linéarité et l'axe normal au substrat.  $\varphi$  détermine la projection de cet axe sur le substrat et  $\psi$  décrit la rotation du cristal autour cet axe. La figure 2.15(b-c) montre les réponses en polarisation d'un

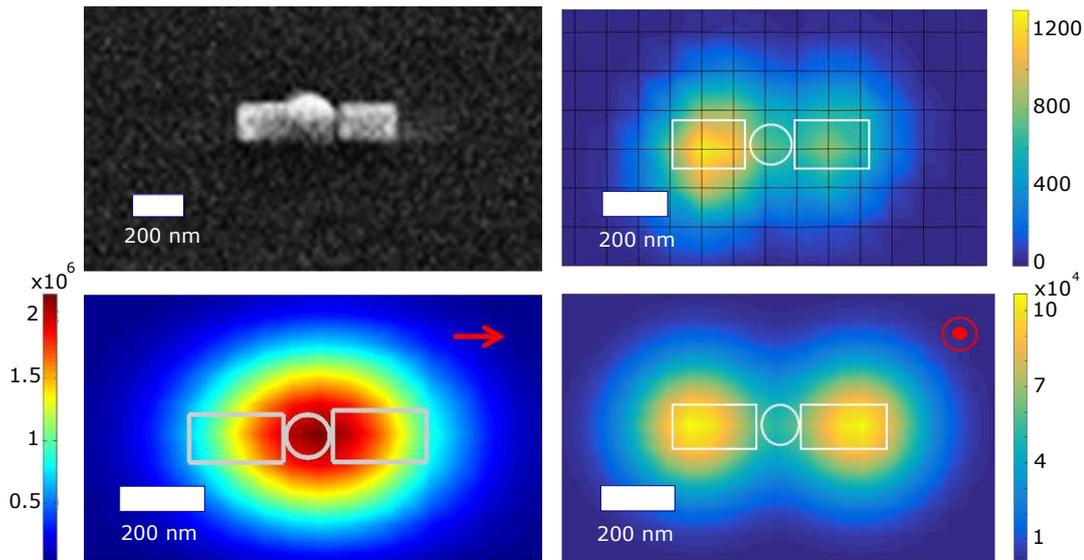


FIGURE 2.14 – (a) Image FESEM d’une structure hybride Al200-KTP-Al200. (b) Cartographie SHG de cette structure pour une excitation polarisée selon l’axe des antennes. (c) Cartographie SHG numériquement calculée pour une structure Al200-KTP-Al200 donc l’axe de plus forte non-linéarité du KTP est orienté dans l’axe des antennes. (d) Cartographie SHG numériquement calculée pour une structure Al200-KTP-Al200 donc l’axe de plus forte non-linéarité du KTP est orienté perpendiculairement au plan du substrat.

cristal de KTP dans deux configurations différentes :

- (i) Dans le cas où la projection dans le plan du substrat de l’axe de plus forte non-linéarité du cristal est selon  $x$  (figure 2.15(b)), la réponse mesurée par le biais de l’APD  $x$  présente deux lobes allongés selon  $x$ . Dans cette configuration, l’orientation des lobes donne une information importante sur l’orientation de l’axe de plus forte non-linéarité, et en particulier sur la position dans laquelle on doit placer les antennes (ici selon  $x$ ) pour exalter la réponse SHG.
- (ii) Si la projection dans le plan du substrat de l’axe de plus forte non-linéarité du cristal est à  $45^\circ$  de l’axe  $x$  (figure 2.15(c)), les réponses en polarisations sont différentes. La réponse selon de l’APD  $x$  est semblable au cas précédent, mais tournée de  $\sim 30^\circ$ , tandis que la réponse mesurée selon l’APD  $y$  est le symétrique de celle de l’APD  $x$  par rapport à la projection de l’axe de plus forte non-linéarité dans le plan du substrat.

D’après ces observations, une mesure grossière de l’angle d’Euler  $\varphi$  du KTP peut être déduite de la réponse non-linéaire en polarisation d’un cristal. L’estimation de  $\theta$  est plus difficile : la figure 2.16 montre la réponse en polarisation selon l’APD  $y$  pour  $\varphi = 0$  et pour différentes valeurs de  $\theta$  entre  $0$  et  $50^\circ$ . Plus la projection de l’axe de plus forte non-linéarité dans le plan du substrat est importante, plus la réponse en polarisation présente un caractère dipolaire selon la direction de la projection. Dans l’exemple illustré par la figure 2.16, plus  $\varphi$  diffère de  $0$ , plus les deux lobes sont démarqués. Remarquons cependant que lorsque l’axe du cristal est presque normal au substrat (pour  $\varphi \simeq 0$ ), l’orientation la plus favorable de la réponse SHG diffère

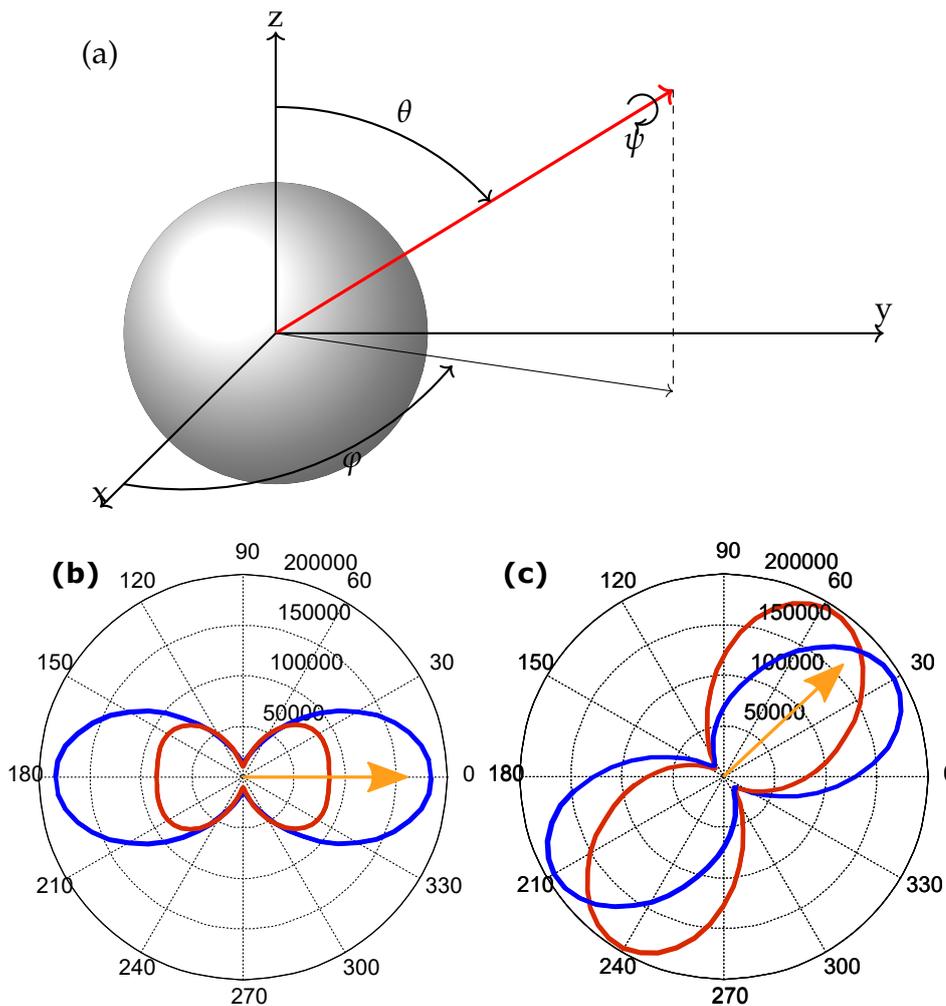


FIGURE 2.15 – (a) Représentation d'un cristal dans le repère du substrat. Les angles d'Euler  $\theta, \varphi, \psi$  associés aux rotations de l'axe de plus forte non-linéarité (en rouge) sont spécifiés. (b) Réponse en polarisation d'un cristal sphérique de 40 nm de rayon orienté ( $\theta = 36^\circ, \varphi = \psi = 0$ ) mesuré au niveau de l'APDx (en bleu) et de l'APDy (en rouge); la projection de l'axe principal de non-linéarité dans le plan du substrat est indiquée par la flèche orange. (c) Réponse en polarisation d'un cristal sphérique de 40 nm de rayon orienté ( $\theta = 45^\circ, \varphi = 45^\circ, \psi = 0$ ) mesuré au niveau de l'APDx (en bleu) et de l'APDy (en rouge); la projection de l'axe principal de non-linéarité dans le plan du substrat est indiquée par la flèche orange.

de la direction de la projection de l'axe de plus forte non-linéarité. La méthode de mesure de  $\varphi$  décrite au paragraphe précédent n'est alors plus pertinente.

En pratique, pour inférer les angles d'Euler, nous suivons une méthode des moindres carrés de sorte à minimiser l'écart quadratique entre les réponses en polarisation mesurées et des réponses en polarisation simulées. Cela est fait en trois temps

1. Les réponses en polarisation (APD  $x$  et  $y$ ) d'un cristal sphérique de 40 nm de rayon sont simulées pour une collection d'angle d'Euler ( $\varphi, \theta, \psi$ ). La forme du champ d'excitation (laser focalisé sur le cristal) prend en considération l'objectif à immersion d'huile et le substrat. On notera  $\mathcal{I}_{\varphi, \theta, \psi}^x(\alpha)$  (resp.  $\mathcal{I}_{\varphi, \theta, \psi}^y(\alpha)$ )

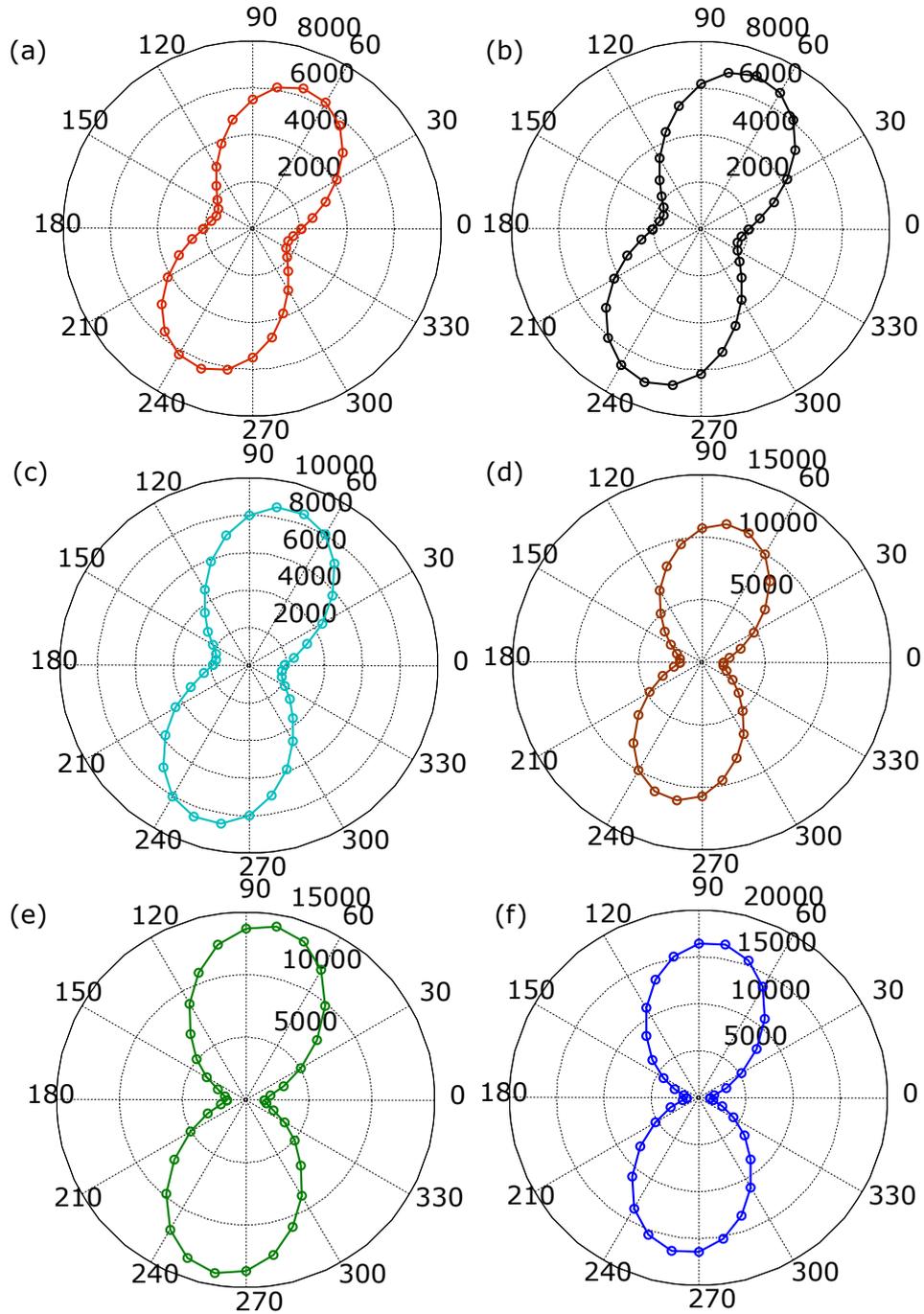


FIGURE 2.16 – Réponse en polarisation d'un cristal de KTP de rayon 70 nm mesurée par l'APD  $x$ , dans la configuration  $\varphi = 90^\circ$   $\psi = 0$  et (a)  $\theta = 0$ , (b)  $\theta = 10$ , (c)  $\theta = 20$ , (d)  $\theta = 30$ , (e)  $\theta = 40$  et (f)  $\theta = 50$ .

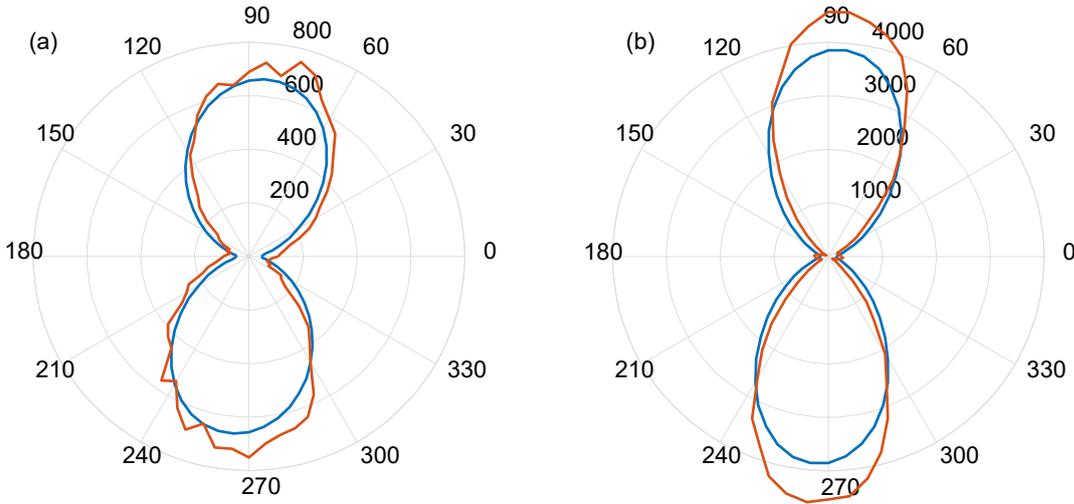


FIGURE 2.17 – (a) Réponse SHG en polarisation d’un cristal de KTP pour une sélection du rayonnement harmonique polarisé (a) suivant  $x$  et (b) suivant  $y$ .

l’intensité SHG collectée par l’APD $x$  (resp. par l’APD $y$ ) et simulée pour une polarisation d’excitation faisant un angle  $\alpha$  avec l’axe  $x$ . On notera  $\mathcal{A}_{\varphi,\theta,\psi}^x$  (resp.  $\mathcal{A}_{\varphi,\theta,\psi}^y$ ) l’intégrale de  $\mathcal{I}_{\varphi,\theta,\psi}^x = f(\alpha)$  (resp.  $\mathcal{I}_{\varphi,\theta,\psi}^y = g(\alpha)$ )

2. Les réponses en polarisation d’un cristal inconnu sont mesurées. On notera  $\mathcal{I}^{x/y}(\alpha)$  l’intensité SHG mesurée, et  $\mathcal{A}^{x/y}$  l’intégrale correspondante.
3. Nous cherchons le triplet  $(\varphi', \theta', \psi')$  qui minimise la somme des erreurs quadratiques sur l’ajustement de l’APD  $x$  et  $y$

$$Err(\varphi, \theta, \psi) = \sum_{\alpha} \left( \frac{\mathcal{I}_{\varphi,\theta,\psi}^x(\alpha)}{\mathcal{A}_{\varphi,\theta,\psi}^x} - \frac{\mathcal{I}^x(\alpha)}{\mathcal{A}^x} \right)^2 + \sum_{\alpha} \left( \frac{\mathcal{I}_{\varphi,\theta,\psi}^y(\alpha)}{\mathcal{A}_{\varphi,\theta,\psi}^y} - \frac{\mathcal{I}^y(\alpha)}{\mathcal{A}^y} \right)^2 \quad (2.36)$$

La figure 2.17 montre les deux réponses expérimentales en polarisation d’un cristal de KTP ainsi que les réponses simulées correspondant aux angles d’Euler  $(\varphi' = 90^\circ, \theta' = 50^\circ, \psi' = 70^\circ)$ . L’écart relatif mesure–ajustement est convaincant dans le cas de l’APD  $x$ , et assez important dans le cas de l’APD  $y$  (l’erreur relative est proche de 10%). Le rapport entre la taille du lobe de l’APD  $y$  et la taille du lobe de l’APD  $x$  est proche de 7 pour la réponse mesurée, et 6 pour l’ajustement. D’autres ajustements ont été réalisés en faisant varier finement  $\varphi, \theta$  et  $\psi$  autour de  $(\varphi' = 90^\circ, \theta' = 50^\circ, \psi' = 70^\circ)$ , mais le rapport précédemment décrit ne varie pas significativement de 6. L’approche adoptée est limitée par plusieurs aspects pouvant expliquer l’écart simulation/mesure :

1. la variabilité des mesures actuelles des coefficients de  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)}$ . Par exemple  $\chi_{333}^{(2)}$  varie entre  $30.8 \text{ pmV}^{-1}$  et  $34.8 \text{ pmV}^{-1}$  selon les études [42].
2. La forme du cristal simulé est sphérique, ce qui diffère du cas réel où le cristal a une forme de plaquette.
3. Le signal mesuré par l’APD  $x$  est dégradé expérimentalement lors de la sélection en longueur d’onde par un réseau diffractant présent dans le spectromètre.

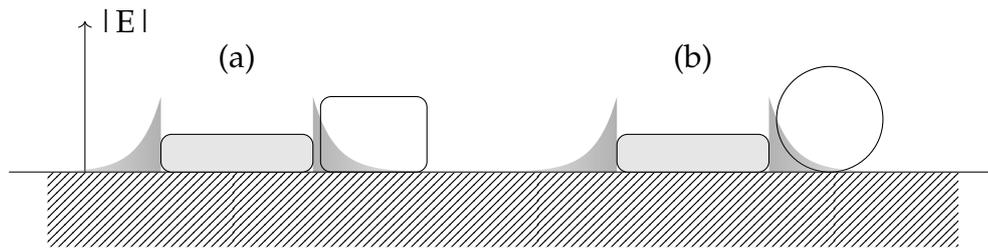


FIGURE 2.18 – Vue en coupe schématique de deux particules hybrides : (a) une antenne d'aluminium (en gris) au voisinage d'un cristal cylindrique (en blanc) et (b) une antenne d'aluminium (en gris) au voisinage d'un cristal sphérique (en blanc). Le substrat est haché, et la décroissance exponentielle de la norme du champ proche au voisinage des extrémités de l'antennes est représenté en grisé.

Une stratégie possible — non réalisée dans ce travail — serait d'estimer  $\varphi$ ,  $\theta$  et  $\psi$  à partir d'une mesure de  $\chi^{(2)}$  différente, et pour une géométrie du cristal plus réaliste. Cependant, pour une estimation de  $\varphi$ , notre méthode a le mérite d'être rapide et de permettre de choisir une bonne orientation du cristal.

### 2.4.5 Cas d'un couplage antenne-cristal non-linéaire fort

Nous souhaitons ici étudier des structures hybrides pour lesquelles l'antenne et le cristal interagissent fortement. À la différence de l'étude conduite jusque ici, le cristal est choisi de forme cylindrique, avec une de ses faces planes en contact avec le substrat, afin de considérer un cas de couplage plus fort dans une situation réaliste. En effet, des mesures AFM de monocristaux de KTP (non représentées) de taille nanométrique montrent qu'ils sont de forme aplatie. Remarquons que, à volume égal, le champ proche ressenti par un cristal de forme cylindrique est davantage exalté que dans le cas d'un cristal sphérique (voir la figure 2.18).

Le cas d'un couplage plus fort nécessite le redimensionnement de la structure, car les fréquences propres des modes sont usuellement modifiées. Dans la configuration où le laser est focalisé sur le cristal, nous avons calculé la réponse SHG pour des structures hybride symétriques comportant des antennes de plus en plus éloignées d'un cristal de KTP cylindrique de rayon 60 nm et d'épaisseur 50 nm. Le premier paramètre d'étude est la taille du gap entre les deux antennes. Notons que le gap ne peut pas être inférieur au diamètre du cristal, soit 120 nm. La longueur des antennes est aussi un paramètre de la simulation. La figure 2.19(a) présente l'intensité SHG en fonction de la taille du gap et de la longueur des antennes (remarquer l'échelle log pour l'intensité de la SHG). La configuration optimale apparait pour un couplage antennes/cristal maximal, à faible gap. Pour évaluer la longueur des antennes maximisant la réponse non-linéaire dans cette configuration, j'ai tracé l'intensité du signal harmonique en fonction de la taille selon  $x$  des antennes (figure 2.19(b)). *la géométrie conduisant à une réponse SHG de plus forte intensité est atteinte pour des antennes de longueur 130 nm très proches du cristal.* Dans cette configuration, le signal SHG approche les  $1 \times 10^8$  ph/s, soit 10 fois plus que le cristal seul. Ramené au volume carré du

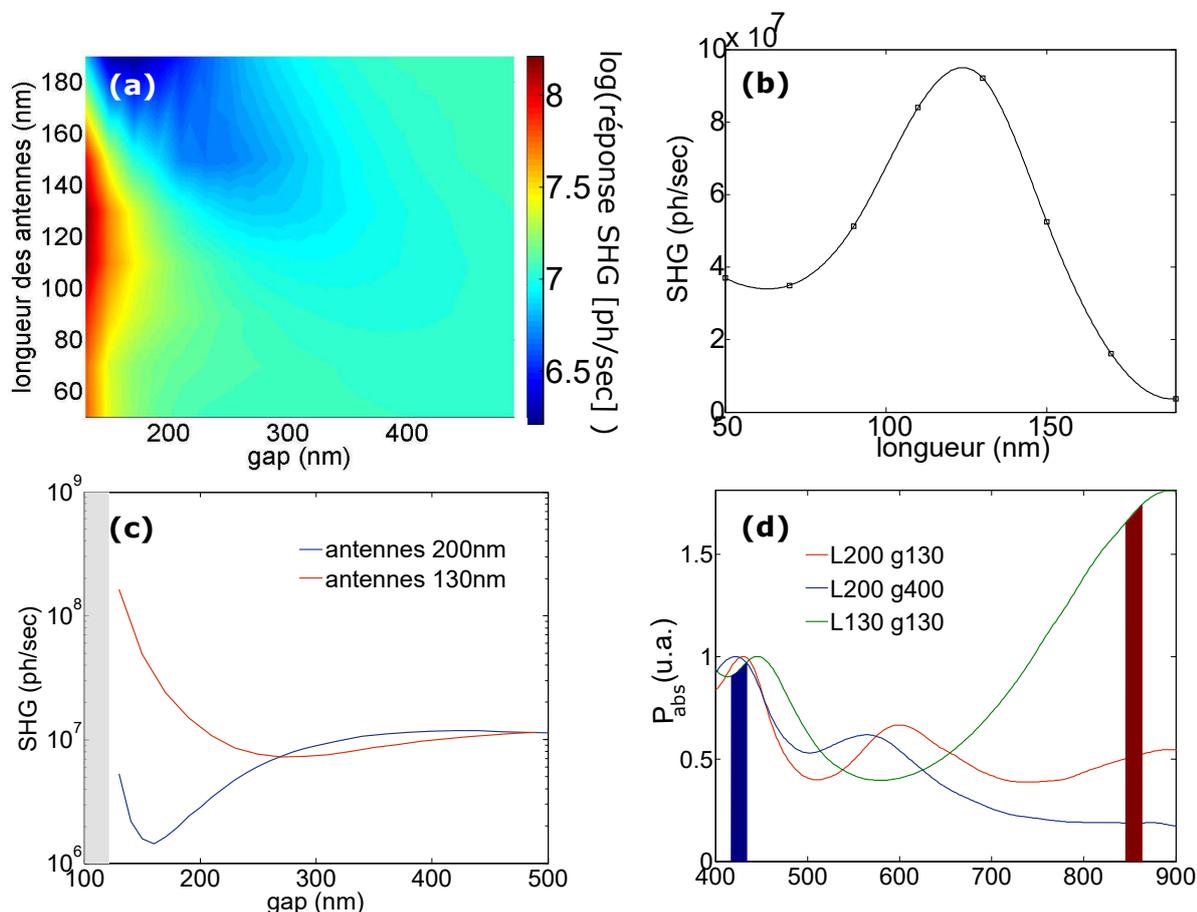


FIGURE 2.19 – (a) Logarithme de la réponse SHG d’une structure hybride symétrique de type Al-KTP-Al simulée pour différentes longueur d’antennes et pour différents gaps. L’excitation est réalisée par un faisceau gaussien focalisé sur un cristal cylindrique de rayon 60 nm et d’épaisseur 50 nm. Le laser est polarisé dans l’axe des antennes. La collection sélectionne le champ polarisé selon le même axe. Dépendance de la SHG avec (b) la longueur des antennes à gap constant 140 nm, et (c) avec la taille du gap à longueur constante 200 nm et 130 nm (remarquer la plage de gap interdite, en gris, car inférieur au diamètre du cristal). (d) Spectre d’absorption calculé numériquement pour trois géométries : *courbe rouge* Al200-KTP120-Al200 de gap 130 nm, *courbe bleue* Al200-KTP120-Al200 de gap 400 nm, *courbe verte* Al130-KTP120-Al130 de gap 130 nm. Les spectres sont normalisés par la valeur de l’absorption à la résonance vers 425 nm. La longueur d’onde d’excitation 850 nm (resp. harmonique 425 nm) est indiquée en rouge (resp. en bleu).

cristal de KTP, cela correspond à  $3 \times 10^{-4}$  ph/s/nm<sup>6</sup>. Par comparaison, dans le cas d'un cristal sphérique couplé à deux antennes de longueur 225 nm, la SHG ramenée au volume au carré du KTP vaut  $\sim 3 \times 10^{-5}$  ph/s/nm<sup>6</sup>, soit un ordre de grandeurs plus faible.

Comme le montre la figure 2.19(c), la SHG décroît d'un ordre de grandeur lorsque l'on considère des antennes de 130 nm éloignées du cristal ( $\sim 1 \times 10^7$  ph/s). Ce résultat montre que les structures plasmoniques, de par leur rôle d'antennes, permettent une exaltation significative de la SHG malgré l'absence d'exaltation du champ proche.

Modérons immédiatement cette observation ! Il existe des configurations pour lesquelles la présence de structures plasmoniques impacte de façon défavorable la réponse SHG. Par exemple, la figure 2.19(c) montre que dans le cas où deux antennes de 200 nm de long sont placées à proximité d'un cristal, la réponse non-linéaire de l'ensemble est plus faible que la configuration où les antennes sont éloignées du cristal. Dans cette configuration, l'absence simultanée de l'exaltation du champ proche et d'un effet d'antenne entraîne une dégradation significative du signal SHG.

Pour expliquer ces observations, nous avons voulu voir de quelle façon les résonances plasmoniques sont modifiées par la proximité du cristal et la taille des antennes. Pour cela, nous calculons numériquement le spectre d'absorption dans trois cas : des antennes de 200 nm à faible gap et grand gap et des antennes de 130 nm à faible gap. La source excitatrice est un dipôle situé au centre du cristal. La figure 2.19(d) présente ces trois spectres. La première constatation est que la structure Al130-KTP120-Al130 à faible gap est doublement résonante, ce qui explique sa très forte réponse SHG. La structure Al200-KTP120-Al200 de faible gap présente une résonance à la fréquence harmonique ( $\lambda = 425$  nm), et une résonance de faible amplitude à la fréquence d'excitation. L'exaltation du champ proche associé à cette résonance explique l'augmentation forte de la SHG lorsque les antennes de 200 nm sont très rapprochées du cristal (voir le cas des faibles gaps, figure 2.19(c)). Néanmoins, le pic d'absorption correspondant n'apparaît plus dans les structures Al200-KTP120-Al200 à fort gap, ce qui suggère que le mode résulte d'un couplage antenne/cristal.

Suite à ces résultats, il nous faut conclure que le dimensionnement des antennes, conduit numériquement dans la partie 2.4.2, n'est pas le bon dans le cas d'une ou deux antennes fortement couplées à un diélectrique de forme cylindrique. En particulier, la taille optimale des antennes dépend du couplage avec le cristal, donc du gap. Pour un cristal cylindrique de rayon de 60 nm, la longueur d'antenne conduisant à la plus grande non-linéarité est 130 nm à 20 nm près.

## 2.4.6 Observations expérimentales

À ce stade de notre étude ont été exhibés deux paramètres critiques influant sur la réponse SHG d'une structure hybride : (i) l'orientation relative dans antennes avec l'axe de plus forte non-linéarité du cristal, et (ii) la taille des antennes (donc leur caractère doublement résonant). Rappelons que la résonance plasmonique s'accompagne d'une exaltation du champ au voisinage des antennes, et que dans l'objectif d'exalter encore davantage la réponse SHG de la structure, il faut rapprocher le plus possible les antennes du cristal pour avoir le couplage antenne/cristal maximal. Dans cette partie, nous présentons les résultats préliminaires sur la mesure expéri-

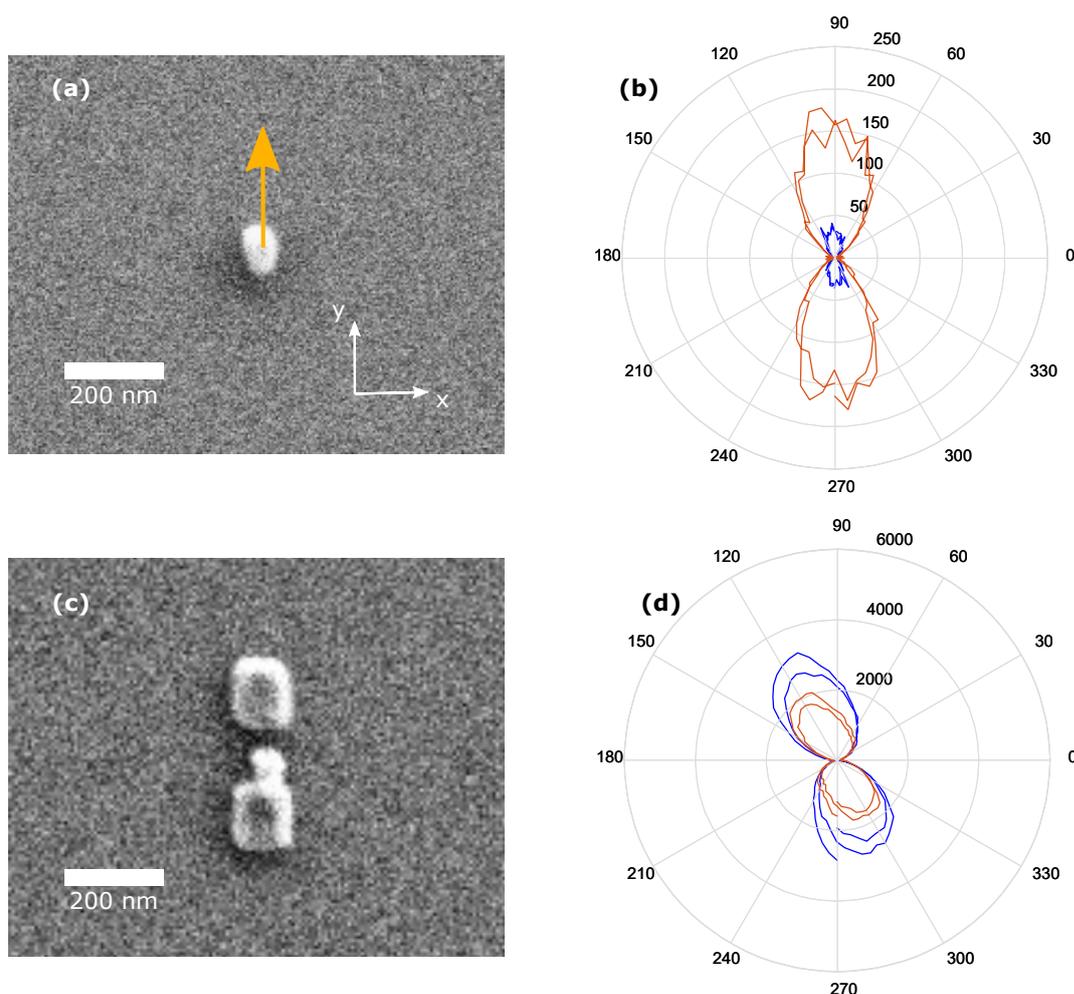


FIGURE 2.20 – (a) Image FESEM d’un cristal de KTP déposé sur un substrat. (b) Réponse en polarisation du cristal seul mesurée par l’APD  $x$  (courbe en bleu) et par l’APD  $y$  (courbe en rouge). (c) Image FESEM du même cristal de KTP autour duquel ont été déposées deux antennes d’aluminium de longueur 130 nm. (d) Réponse en polarisation de la structure hybride mesurée par l’APD  $x$  (courbe en bleu) et par l’APD  $y$  (courbe en rouge).

mentale de la réponse SHG d’une structure hybride Al130-KTP-Al130.

La figure 2.20(a) est une image FESEM du cristal de KTP avant qu’il ne soit couplé à deux antennes d’aluminium. En suivant le protocole décrit en 2.4.4, nous avons inféré les angles d’Euler donnant l’orientation de l’axe de principale non-linéarité de ce cristal à partir de ses réponses SHG en polarisation (figure 2.20(b)) : ( $\varphi' = 270^\circ, \theta' = 50^\circ, \psi' = 80^\circ$ ). La projection de cet axe dans le plan du substrat, représentée en orange dans la figure 2.20(a), a motivé le positionnement des deux antennes d’aluminium pour construire la particule hybride (image FESEM en figure 2.20(c)). La structure se compose du cristal de KTP et de deux antennes lithographiées en aluminium (dimension  $130 \text{ nm} \times 100 \text{ nm} \times 35 \text{ nm}$ ); elle a été réalisée par Nicolas Chauvet de l’équipe NOF et Gilles Nogues de l’équipe NPSC. La réponse en polarisation de la structure finale, mesurée par Nicolas Chauvet, est présentée en figure 2.20(d) : par comparaison avec la réponse du cristal seul, on constate une aug-

mentation très significative de la SHG. L'intensité de la SHG polarisée selon  $y$  est multipliée par un facteur 13, et l'intensité de la SHG polarisée selon  $x$  est (de façon surprenante) davantage exaltée, par un facteur proche de 70! La réponse totale, *i.e.* la somme des intensités  $x$  et  $y$ , est supérieure à la réponse du cristal seul par un facteur 25. La réponse du dimère d'antenne (de même géométrie mais sans le cristal dans le gap) est elle 16 fois inférieure à celle de la structure composite (non représenté). Remarquons que la présence d'antenne modifie de façon remarquable la réponse en polarisation du cristal, notamment en inversant le poids des réponses mesurées à partir de l'APD  $x$  et de l'APD  $y$ . La réponse en polarisation de la structure hybride est de plus tiltée de  $30^\circ$  par rapport à l'axe des antennes, ce qui peut être lié à un défaut d'alignement entre les antennes et l'axe du cristal.

Ces résultats préliminaires sont remarquables car ils montrent que, comme les simulations le prédisent, des cristaux de très faible dimension peuvent voire leur non-linéarité drastiquement exaltée grâce à la présence de structures plasmoniques à proximité. L'effet conjoint de l'exaltation du champ proche et du couplage particule/rayonnement à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique permet une exaltation proche de deux ordres de grandeur.

## Résumé

Dans ce chapitre, nous avons mené l'étude d'un type de non-linéarité d'ordre 2 : la *Génération de second harmonique* ou SHG. À partir d'une base théorique, nous avons développé une étude numérique par éléments finis de la SHG dans des structures purement plasmoniques —antennes d'aluminium— ou hybride —antennes d'aluminium couplées à un cristal non-linéaire.

Cela nous a permis de montrer que les structures métalliques nanométriques peuvent présenter une réponse SHG du même ordre de grandeur que les matériaux non-linéaires usuels. Plus spécifiquement, nous avons exhibé l'origine du terme source dans la réponse harmonique d'antennes d'aluminium.

Nous avons ensuite développé une démarche prospective afin de déterminer une géométrie efficace pour des structures composites. Nous avons constaté plusieurs points critiques :

1. les résonances plasmoniques peuvent être perturbées par le couplage avec un diélectrique. Les dimensions des antennes doivent être déterminées sur mesure.
2. l'orientation cristalline du KTP par rapport aux antennes est un paramètre déterminant de l'efficacité non-linéaire de la structure composite. À cet effet, nous avons développé une méthode d'ajustement de la réponse en polarisation de nanocristaux non-linéaires afin d'inférer leur orientation cristalline.

Enfin, des mesures réalisées expérimentalement ont mis en évidence une exaltation effective de la SHG par un facteur  $\sim 25$  dans des nanostructures composites réelles.

# Chapitre 3

## La génération de paires de photons par SPDC

### Sommaire

---

|       |                                                                |     |
|-------|----------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1   | Impasse de l'approche classique . . . . .                      | 77  |
| 3.2   | Formalisme quantique . . . . .                                 | 79  |
| 3.2.1 | Description de l'état du système . . . . .                     | 79  |
| 3.2.2 | Modélisation de la SPDC en théorie des perturbations . . . . . | 80  |
| 3.2.3 | Prise en compte d'une excitation pulsée . . . . .              | 81  |
| 3.2.4 | Détection conjointe du signal et de l'idler . . . . .          | 82  |
| 3.2.5 | Modélisation de l'environnement et fonction de Green . . . . . | 83  |
| 3.2.6 | Nombre de corrélations par pulse . . . . .                     | 84  |
| 3.2.7 | Hypothèses simplificatrices . . . . .                          | 87  |
| 3.2.8 | Implémentation numérique . . . . .                             | 89  |
| 3.3   | Résultats . . . . .                                            | 90  |
| 3.3.1 | Influence de la géométrie des antennes . . . . .               | 93  |
| 3.3.2 | Effet de l'exaltation du champ électrique . . . . .            | 95  |
| 3.4   | Ouverture vers de futurs travaux sur l'intrication . . . . .   | 100 |
|       | Résumé . . . . .                                               | 103 |

---

## Introduction

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à un type particulier de non-linéarités optiques mettant en jeu la « fusion » de deux photons en un photon d'énergie double. Le processus inverse, au cours duquel la destruction d'un photon pompe engendre la création de deux photons « fils » appelé l'*idler* et le *signal*, se nomme *fluorescence paramétrique* (nous emploierons l'abréviation anglaise : SPDC—*Spontaneous Parametric Down Conversion*). La figure 3.1 schématise le processus de SPDC.

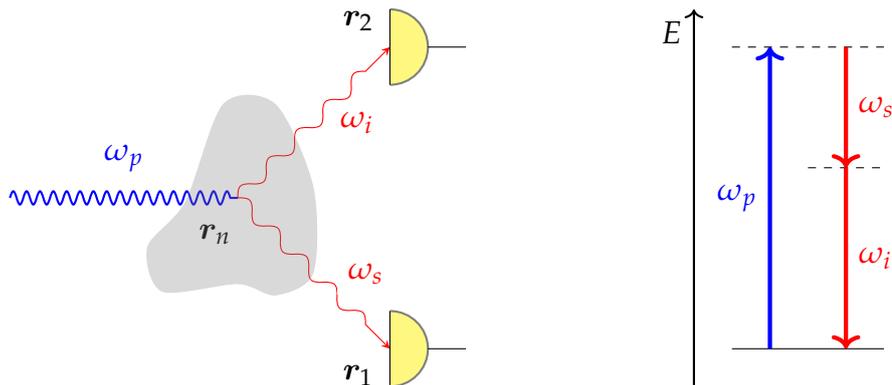


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du processus de SPDC. Un photon d'énergie  $\hbar\omega_p$  se « scinde » en deux photons d'énergie  $\hbar\omega_i$  et  $\hbar\omega_s$  à un endroit  $r_n$  dans un milieu non-linéaire. Les détecteurs sont deux photodiodes à avalanches situées en  $r_1$  et  $r_2$

Ce phénomène est utilisé dans de multiples domaines : en optique, les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) utilisent la création de paires de photons pour générer de la lumière de fréquence contrôlée; en télécommunication, les sources de photons intriqués (c'est-à-dire des paires de photons partageant une même information) sont actuellement utilisées dans des dispositifs destinés à l'échange sécurisé de clés de chiffrement. Il existe un grand nombre de stratégies pour produire, manipuler et analyser des photons intriqués [46], mentionnons l'intrication de photons sur de grandes distances avec une source embarquée sur un satellite [47]. Il existe aussi de potentielles applications en informatique quantique. Le développement de cette technologie nécessite la miniaturisation des sources afin de les intégrer dans des structures de la taille de composante informatique, tout en préservant la qualité et la modularité du degré d'intrication et de l'intensité du signal [48]. D'après ce cahier des charges, les quantum dots (QD) sont des candidats sérieux pour la réalisation de sources de photons nanométriques [49, 50, 51]. En particulier, ils présentent des réponses remarquables lorsqu'ils sont intégrés dans des structures photoniques [52, 53, 54] pour exalter leur facteur de Purcell, dans des matrices piézoélectriques [55] afin de compenser la levée de dégénérescence de l'état excité due à la faible taille et aux contraintes, ou dans des diodes [56, 57] permettant la modulation du signal par effet Stark. Le principal avantage des QD sur les structures générant de la SPDC est leur capacité à générer « sur demande » des photons intriqués [58, 59], des biexcitons cohérents et des excitons à partir de paires de photons [60, 61]. Cependant, la pureté de l'intrication obtenue à partir de QD souffre de la comparaison avec celle

des sources SPDC macroscopiques. Mentionnons un autre désavantage majeur : les QD nécessitent un cryostat [48] tandis que l'on peut obtenir des paires de photons par SPDC à température ambiante.

Par comparaison, les sources SPDC sont très largement utilisées pour le degré d'intrication et la force du signal généré, bien supérieur aux QD. Elles permettent de mettre en évidence des phénomènes tels que l'effet Hong-Ou-Mandel [62], l'échange d'intrication quantique [63], ou de réaliser des test propres de l'inégalité de Bell [64, 65]. Néanmoins, il n'y a pas à ce jour d'étude de la SPDC dans les cristaux de taille nanométrique. En effet, l'efficacité décroît radicalement lorsque l'on diminue à quelques dizaines de nm la taille du milieu non-linéaire. Pour compenser le faible caractère non-linéaire de la particule, il faut augmenter le champ d'excitation ou l'efficacité d'émission des photons. En pratique, cela peut être réalisé en plaçant la source non-linéaire dans une cavité optique [66] ou dans une structure plasmonique [67, 68, 69]. Cette seconde stratégie, intéressante car permettant de concevoir des particules non-linéaires très compactes et contrôlable en polarisation [70], nécessite des outils pour évaluer et optimiser en amont l'efficacité.

Plusieurs approches existent pour simuler la génération de paires de photons : (i) une formulation à l'aide de matrices densités pour modéliser la réponse des circuits supraconducteurs [71, 72] ou de quantum bits couplés à des antennes plasmoniques [73, 74] et (ii) un traitement hamiltonien [75, 76, 77]. Ces deux approches sont inadaptées dans le cas où on ne connaît pas l'expression des modes excités, ce qui est le cas pour des structures dont les modes propres n'ont pas de solutions analytiques connues. Il faut alors en principe déployer une approche numérique faisant intervenir les fluctuations quantiques du vide, fondamentalement différente de celle exposée dans le chapitre précédent. Il est possible d'implémenter une simulation stochastique dans laquelle les champs associés aux photons idler et signal émergent d'une amplification des fluctuations quantique du vide [78]. Nous avons suivi une autre voie qui implique d'abandonner la connaissance des champs générés et de s'intéresser uniquement aux corrélations entre les champs. Dans ce cadre, les fluctuations quantiques, bien que nécessaires dans le calcul, n'apparaissent pas explicitement dans l'expression du nombre de paires, au profit de corrélateurs classiques [79].

Dans ce chapitre, nous présentons une approche novatrice mélangeant formalisme quantique et simulations numériques pour modéliser la SPDC dans des systèmes de taille nanométrique. Nous développons en partie 3.1 et 3.2 une expression théorique du nombre de corrélations associés à la détection de deux photons issus d'une même paire générée par une excitation pulsée. À l'aide de simulations numériques de la réponse en champ proche de structures hybrides, nous évaluons en partie 3.3 le taux de création de paire de photons et son optimisation. Enfin, nous détaillons en partie 3.4 un développement possible du modèle destiné à évaluer le degré d'intrication des photons générés par SPDC.

## 3.1 Impasse de l'approche classique

SFG et SPDC sont des phénomènes symétriques l'un de l'autre, cependant, ces deux phénomènes optiques sont issus de deux situations très différentes : alors qu'en SHG et en SFG, on connaît la pulsation du rayonnement émis par la structure (égale

à la somme des pulsations d'excitation pour la SFG et au double de la pulsation pour la SHG), cette quantité est beaucoup moins contrainte en SPDC. Un photon généré peut avoir n'importe quelle pulsation  $\omega$ — comprise entre 0 et  $\omega_{\text{pump}}$ , avec la condition sur la conservation de l'énergie imposant au second photon la fréquence  $\omega_{\text{pump}} - \omega$ . Alors que jusqu'alors nous avons modélisé des phénomènes avec des fréquences connues, cela n'est plus le cas en SPDC. Chaque interaction mettant en jeu la destruction d'un photon à fréquence  $\omega_p$  et la création d'un couple de photons à fréquence  $(\omega_s, \omega_i)$  est mathématiquement représentée par trois expressions mettant en relation les dipôles générés et les champs électriques par le biais de processus non-linéaires d'ordre 2 :

$$\mathbf{P}_{\omega_p}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_s} E_{\ell,\omega_i} \mathbf{u}_j \quad (3.1)$$

$$\mathbf{P}_{\omega_s}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_i}^* E_{\ell,\omega_p} \mathbf{u}_j \quad (3.2)$$

$$\mathbf{P}_{\omega_i}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_p} E_{\ell,\omega_s}^* \mathbf{u}_j \quad (3.3)$$

Le vecteur déplacement à une fréquence  $\omega$  donnée est

$$\mathbf{D}_\omega = \varepsilon_0 \mathbf{E}_\omega + \mathbf{P}_\omega^{\text{L}} + \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad (3.4)$$

$$= \varepsilon_0 \underbrace{\left(1 + \chi^{(1)}\right)}_{\mathbf{D}_\omega^{\text{L}}} \mathbf{E}_\omega + \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad (3.5)$$

Les équations de Maxwell ont alors pour expression :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_\omega^{\text{L}} = -\nabla \cdot \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad \text{i.e.} \quad \nabla \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}_\omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}_\omega = 0 \quad (3.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_\omega = i\omega \mathbf{B}_\omega \quad (3.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}_\omega = -\mu_0 i\omega \mathbf{D}_\omega^{\text{L}} - \mu_0 i\omega \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad \text{i.e.} \quad \nabla \times \mathbf{B}_\omega = -i\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_\omega - \mu_0 i\omega \mathbf{P}_\omega^{\text{NL}} \quad (3.9)$$

Les efficacités des processus non-linéaires étant très faibles, on néglige les champs  $\mathbf{E}_{\omega_i}$  et  $\mathbf{E}_{\omega_s}$  devant  $\mathbf{E}_{\omega_p}$ . On fera donc l'approximation  $\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_{\omega_p} \gg \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow(2)}{\chi} \mathbf{E}_{\omega_i} \mathbf{E}_{\omega_s}$  i.e.  $\mathbf{D}_{\omega_p} \simeq \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_{\omega_p}$  ce qui est équivalent à dire que le champ de pompe vérifie les équations de Maxwell dans un diélectrique linéaire. Négliger le terme de dipôle non-linéaire devant le terme linéaire n'est plus possible dans les équations de Maxwell aux fréquences idler et signal car on ne peut plus négliger  $\varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow(2)}{\chi} \mathbf{E}_{\omega_p} \mathbf{E}_{\omega_s}$  devant  $\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_{\omega_i}$ . Dans ces deux cas, on garde donc le terme  $\mathbf{P}_\omega^{\text{NL}}$  issu du couplage avec les autres champs.

Présentons la nouvelle équation de propagation pour le champ de signal : en partant du rotationnel de l'équation 3.8 et en remplaçant le terme  $\nabla \times \mathbf{B}_\omega$  par son expression 3.9, on trouve une équation avec un terme source issu du couplage avec les

champs de pompe et idler

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega_s}) = \mu_0 \omega_s^2 \mathbf{D}_{\omega_s} \quad (3.10)$$

$$= \mu_0 \omega_s^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_{\omega_s} + \underbrace{\mu_0 \omega_s^2 \chi^{(2)}}_{\text{terme de couplage}} \mathbf{E}_{\omega_p} \mathbf{E}_{\omega_i}^* \quad (3.11)$$

de même, on peut montrer que le champ idler vérifie

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{\omega_i}) - \mu_0 \omega_i^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}_{\omega_i} = \mu_0 \omega_i^2 \chi^{(2)} \mathbf{E}_{\omega_p} \mathbf{E}_{\omega_s}^* \quad (3.12)$$

Comme il a été montré que  $\mathbf{E}_{\omega_p}$  est indépendant de  $\mathbf{E}_{\omega_i}$  et  $\mathbf{E}_{\omega_s}$  dans le cadre de l'approximation de la pompe non déplétée, les équations 3.11 et 3.12 forment un système d'équations différentielles linéaires sans second membre couplées pour  $\mathbf{E}_{\omega_i}$  et  $\mathbf{E}_{\omega_s}$ . Remarquons alors que les solutions qui vérifient les conditions initiales  $\mathbf{E}_{\omega_i}(t=0) = \mathbf{E}_{\omega_s}(t=0) = 0$  sont les solutions nulles.

L'approche classique de ce problème d'électromagnétisme conduit donc à prédire l'absence de champs électromagnétiques signal et idler générés par ce processus.

En réalité, le champ électrique à fréquence  $\omega_i$  ou  $\omega_s$  n'est pas rigoureusement nul mais fluctue—on parle de *bruit de fluctuation quantique*. C'est ce terme non nul qui est amplifié lors du processus de SPDC. Plusieurs approches peuvent être développées afin de simuler ce phénomène. Lantz et al [80] présentent et comparent deux méthodes : une approche stochastique où les auteurs résolvent numériquement les équations de propagation dans lesquelles est injecté un terme de bruit, et une approche quantique où la connaissance exacte des champs est abandonnée au profit de l'expression des corrélations entre les champs. Dans notre travail, nous adoptons la seconde méthode. La partie 3.2 présente le formalisme adopté et le modèle développé, et la partie 3.3 décrit les résultats.

## 3.2 Formalisme quantique

### 3.2.1 Description de l'état du système

L'état du rayonnement est décrit par un état de Fock  $|\dots N(\omega) \dots\rangle \forall \omega > 0$  où  $N(\omega)$  est le nombre de photons de pulsation  $\omega$ . Comme nous considérons la conversion d'un photon de pompe en deux photons indicés, cela restreint la notation aux états de type :

$$|\dots 0, N(\omega_p), 0 \dots 0, N(\omega_s), 0 \dots 0, N(\omega_i), 0 \dots\rangle \quad (3.13)$$

On notera cet état  $|N_p, N_s, N_i\rangle$  pour des raisons de simplicité. Cette notation très condensée ne décrit pas de façon exhaustive l'état du système. En particulier, ni la polarisation ni le vecteur d'onde de chacun des photons impliqués n'y apparaissent. Cependant, ces propriétés sont prises en compte dans la théorie que nous avons développée.

En théorie quantique de la mesure [81], l'amplitude associée à la corrélation entre la détection conjointe d'un photon de polarisation  $\alpha_1$  en  $\mathbf{r}_1$  à  $t_1$  et d'un photon de polarisation  $\alpha_2$  en  $\mathbf{r}_2$  à  $t_2$  est obtenue en multipliant l'état avant mesure du système  $|\Psi_{\text{int}}\rangle$  par deux opérateurs destruction de photon puis en projetant l'état ainsi obtenu sur l'état final  $|\psi_f\rangle$ . Le corrélateur associé  $G$  se déduit en prenant la norme au carré de la quantité ainsi obtenue :

$$G(\alpha_1, \mathbf{r}_1, t_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2, t_2) = \left| \langle \psi_f | \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2) | \Psi_{\text{int}} \rangle \right|^2 \quad (3.14)$$

Dans la partie qui suit, nous voulons expliciter l'expression de l'état du système  $|\psi_{\text{int}}\rangle$  lorsque l'on considère l'interaction d'un champ de pompe avec un cristal non-linéaire.

### 3.2.2 Modélisation de la SPDC en théorie des perturbations

L'état du système après interaction *linéaire* avec le cristal non-linéaire est décrit par :

$$|\psi_i\rangle = |N_p, 0, 0\rangle \quad (3.15)$$

Cet état peut être généralisé en sommant sur différent  $N_p$  (pour décrire l'état d'un laser) et différentes fréquences (pour traiter l'aspect pulsé). L'état du système après interaction *non-linéaire* est obtenu en notation Hamiltonienne par :

$$|\psi_{\text{int}}\rangle = \exp \left[ - \int \frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} dt \right] |\psi_i\rangle \quad (3.16)$$

où  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$  est l'Hamiltonien d'interaction. Ce dernier est défini comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}(t) = - \int_V d^3 r_n \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}_n, t) \cdot \varepsilon_0 \chi^{\leftrightarrow(2)} : \hat{\mathbf{E}}_s^{(-)}(\mathbf{r}_n, t) \hat{\mathbf{E}}_i^{(-)}(\mathbf{r}_n, t) + \text{h.c.c.} \quad (3.17)$$

Les opérateurs  $\hat{\mathbf{E}}_{s/i}^{(-)}(\mathbf{r}, t)$  (resp.  $\hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t)$ ) sont les opérateurs champ électrique associés à l'opérateur *création de photon idler et signal* (resp. *destruction de photon pompe*) en  $\mathbf{r}$ . On remarquera dans [82] que cette approche conduit à un Hamiltonien avec un facteur 1/3. Comme ici nous ne considérons pas les permutations des opérateurs champ pour l'idler, le signal et la pompe, ce facteur n'a pas lieu d'être.

Pour des cristaux de taille nanométrique, l'interaction non-linéaire d'ordre 2 est très faible  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} T_r \ll \hbar$  de sorte que nous adoptons une approche perturbative au premier ordre

$$|\psi_{\text{int}}\rangle \approx \left( \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} dt \right) |\psi_i\rangle \quad (3.18)$$

Ce formalisme Hamiltonien est usuellement utilisé pour décrire les systèmes sans pertes. Cependant, il a été montré que cette approche est robuste dans le cas de systèmes étudiés ici [82].

### 3.2.3 Prise en compte d'une excitation pulsée

Nous posons plusieurs hypothèses de travail en lien avec les travaux expérimentaux menés au sein de l'équipe. En particulier, le laser est une source pulsée avec une fréquence de répétition  $\omega_r/2\pi$ . Nous pouvons ainsi développer l'expression du champ d'excitation en série de Fourier. Les différentes fréquences mises en jeu sont loin des fréquences de résonances électroniques, ce qui implique que les niveaux intermédiaires représentés en pointillés dans la figure 3.1 sont des niveaux virtuels qu'on ne peut pas peupler. Par conséquent, le processus de SPDC est considéré comme instantané dans le cristal diélectrique, et les amplitudes des champs électromagnétiques signal et idler ont la même périodicité temporelle que le champ de pompe. Nous pouvons alors développer les expressions des opérateurs champ en série de Fourier de fréquence fondamentale  $\omega_r$ .

$$\hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\{\omega_p = k\omega_r | k \in \mathbb{N}^+\}} \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, \omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad (3.19)$$

$$\hat{\mathbf{E}}_{i/s}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\{\omega_{i/s} = k\omega_r | k \in \mathbb{N}^+\}} \hat{\mathbf{E}}_{i/s}^{(-)}(\mathbf{r}, \omega_{i/s}) e^{+i\omega_{i/s} t} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{int} = & \sum_{\omega_p} \sum_{\omega_s} \sum_{\omega_i} - \int_V d^3 r_n \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \epsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \hat{\mathbf{E}}_i^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_i) \hat{\mathbf{E}}_s^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_s) e^{i(-\omega_p + \omega_s + \omega_i)t} \\ & + \text{h.c.c.} \end{aligned} \quad (3.21)$$

À ce stade, nous n'avons fait aucune hypothèse sur l'énergie des photons générés, et c'est pour cela que dans les sommes sur les coefficients de Fourier des champs associés à l'idler et au signal, il n'est imposé aucune condition sur  $\omega_s$  et  $\omega_i$ . La conservation de l'énergie émerge sous certaines hypothèses lorsque l'on évalue l'intégrale 3.18 dans laquelle est injectée l'expression 3.21

$$\int_0^{T_r} \hat{\mathcal{H}}_{int}(t) dt \propto \int_0^{T_r} e^{i(-\omega_p + \omega_s + \omega_i)t} dt = T_r \delta(\omega_p, \omega_i + \omega_s) \quad (3.22)$$

Le laser étant pulsé et les processus instantanés, on peut se restreindre à évaluer l'intégrale 3.22 sur l'intervalle de temps  $T_r = 2\pi/\omega_r$ . Dans la mesure où  $\omega_p$ ,  $\omega_i$ , et  $\omega_s$  sont des multiples de  $\omega_r$ , l'intégrale 3.22 est un delta de Kronecker qui, lorsqu'on le réinjecte dans l'expression du hamiltonien 3.21, impose la conservation de l'énergie  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ . À ce stade de la démonstration, l'état du rayonnement s'écrit :

$$\begin{aligned} |\psi_{int}\rangle = & |N_p, 0, 0\rangle + \\ & \frac{i}{\hbar} T_r \sum_{\omega_p} \sum_{\omega_s} \int_V d^3 r_n \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, \omega_p) \cdot \epsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \hat{\mathbf{E}}_s^{(-)}(\mathbf{r}, \omega_s) \hat{\mathbf{E}}_i^{(-)}(\mathbf{r}, \omega_p - \omega_s) |N_p, 0, 0\rangle \end{aligned} \quad (3.23)$$

Dans le premier terme, le nombre de photons de pompe est inchangé. C'est l'état du système si le photon de pompe n'interagit que de façon linéaire avec le cristal de

KTP. Dans le second terme, on applique successivement deux opérateurs associés à la création des photons idler et signal, puis un opérateur associé à la destruction du photon de pompe. Le second terme correspond donc à une somme sur les pulsation pompe et signal d'états de type  $|N_p - 1, 1, 1\rangle$ , c'est-à-dire une superposition d'état.

À l'issue de ce développement, nous avons obtenu une expression de l'état d'un système juste après interaction du champ de pompe avec un cristal non-linéaire. Nous avons déduit des hypothèses de travail que le système se trouve dans une superposition de l'état à un photon et de plusieurs états à deux photons. Dans la partie qui suit, nous explicitons l'influence de l'environnement et de la collection sur la mesure du nombre de paires de photon générées par seconde.

### 3.2.4 Détection conjointe du signal et de l'idler

Le premier terme de l'expression de  $|\psi_{int}\rangle$  (équation 3.23) décrit le système après une interaction linéaire. Il disparaît dans la suite du calcul car on applique des opérateurs destruction de photon à des fréquences différentes de la fréquence d'excitation. On ne s'intéresse donc qu'au second terme de la somme dans lequel apparaissent les deux opérateurs champ associés à la création d'une paire de photons.

De la même façon que précédemment, nous développons les opérateurs  $\hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, t_1)$  et  $\hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, t_2)$  intervenant dans le corrélateur  $G$  en séries de Fourier.

$$\begin{aligned}
G(\alpha_1, \mathbf{r}_1, t_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2, t_2) = & \left| \langle \psi_f | \frac{i}{\hbar} T_r \sum_{\omega_1} \sum_{\omega_2} \sum_{\omega_p} \sum_{\omega_s} \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, \omega_1) e^{-i\omega_1 t_1} \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, \omega_2) e^{-i\omega_2 t_2} \right. \\
& \times \int_V d^3 r_n \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \hat{\mathbf{E}}_s^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_s) \hat{\mathbf{E}}_i^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_p - \omega_s) \\
& \left. \times |N_p, 0, 0\rangle \right|^2
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Nous verrons, plus loin dans le calcul, que les photons collectés après interaction sont sélectionnés en longueur d'onde. Une des conséquences est que seuls les photons idler et signal peuvent être détectés. Le seul état  $|\psi_f\rangle$  possible est donc obtenu après annihilation du photon idler et signal :  $|\psi_f\rangle = |N_p - 1, 0, 0\rangle$ . De plus, comme il a été mentionné précédemment,  $|\psi_i\rangle$  est un état cohérent : on peut alors l'écrire  $|N_p\rangle \otimes |0, 0\rangle$ , et traiter distinctement la partie correspondante aux fréquences signal et idler

$$\langle 0, 0 | \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_n, \omega_1) \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_n, \omega_2) \hat{\mathbf{E}}_s^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_s) \hat{\mathbf{E}}_i^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_p - \omega_s) |0, 0\rangle \tag{3.25}$$

de celle du champ de pompe

$$\langle N_p - 1 | \hat{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}_n, \omega_p) |N_p\rangle \tag{3.26}$$

En particulier, l'opérateur champ appliqué à un état cohérent puis projeté sur l'état  $|N_p - 1\rangle$  vaut  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_n, \omega_p)$  l'amplitude classique du champ correspondant. Avec ces observations, l'expression de  $G$  peut être réécrite

$$G(\alpha_1, \mathbf{r}_1, t_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2, t_2) = \left| \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \sum_{\omega_1} \sum_{\omega_2} \sum_{\omega_p} \sum_{\omega_s} \sum_{\alpha_i, \alpha_s, \alpha_p} \int_V d^3 r_n E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)} e^{-i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2 t_2} \right. \\ \times \langle 0, 0 | \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, \omega_1) \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \\ \times \hat{E}_{\alpha_s}^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_s) \hat{E}_{\alpha_i}^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_p - \omega_s) | 0, 0 \rangle \left. \right|^2 \quad (3.27)$$

où dans un souci de clarté, les opérateurs créations sont à présent remplacés par leur décomposition  $\hat{E}_{\alpha}^{(-)}$  dans la base  $(x, y, z)$ .

$$G(\alpha_1, \mathbf{r}_1, t_1, \alpha_2, \mathbf{r}_2, t_2) = \left| \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \sum_{\omega_1} \sum_{\omega_2} \sum_{\omega_p} \sum_{\omega_s} \int_V d^3 r_n \sum_{\alpha_p, \alpha_i, \alpha_s} E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)} \right. \\ \times \langle 0 | \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, \omega_1) \hat{E}_{\alpha_s}^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_s) | 0 \rangle e^{-i\omega_1 t_1} \\ \times \langle 0 | \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \hat{E}_{\alpha_i}^{(-)}(\mathbf{r}_n, \omega_p - \omega_s) | 0 \rangle e^{-i\omega_2 t_2} \left. \right|^2 \quad (3.28)$$

La quantité  $\langle 0 | \hat{E}_{\alpha}^{(+)}(\mathbf{r}', \omega') \hat{E}_{\beta}^{(-)}(\mathbf{r}, \omega) | 0 \rangle$  est appelé un *correlateur* car elle quantifie la corrélation entre le champ électrique à pulsation  $\omega$  en  $\mathbf{r}$  et le champ électrique à pulsation  $\omega'$  en  $\mathbf{r}'$ . Du point de vue quantique, cela revient à créer un photon en  $\mathbf{r}$  à partir d'un état vide, et à évaluer sa présence en  $\mathbf{r}'$  (si  $\omega' = \omega$ ) : nous allons voir en 3.2.5 que ce processus n'est rien d'autre qu'une propagation de  $\mathbf{r}$  vers  $\mathbf{r}'$ , ce qui explique que le corrélateur est lié à une quantité classique : la fonction de Green.

### 3.2.5 Modélisation de l'environnement et fonction de Green

La création des photons signal et idler procède de l'apparition de courants électriques à des fréquences différentes de la fréquence d'excitation dans le cristal de KTP. L'objet du développement suivant est de formaliser la façon dont ces courants radient un champ électromagnétique en supposant que le milieu environnant est linéaire.

Considérons un élément de courant  $\mathbf{j}(\mathbf{r})d^3r$  dans un milieu linéaire. D'après les équations de Maxwell, il résulte de ce courant un champ électromagnétique induit  $(d\mathbf{E}, d\mathbf{B})$  qui se propage dans le milieu. La propriété de linéarité permet d'affirmer qu'il existe une fonction  $\mathcal{L}$  — la réponse linéaire du milieu — telle qu'en tout point  $\mathbf{r}'$ , on puisse écrire :

$$d\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \mathcal{L}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}) d^3r$$

Le champ électrique total est la somme de tous les champs induits par tous les éléments de courant

$$\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r}') = \int_V \mathcal{L}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.29)$$

On appelle *fonction de Green*  $\mathcal{G}$  la fonction  $\mathcal{G} = \mathcal{L}/(i\omega\mu_0)$ . Cette fonction contient toute l'information sur la propagation du champ électromagnétique dans le milieu. Si la fonction de Green  $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en présence d'une sphère de matière a une expression analytique, ce n'est plus le cas pour un objet de forme quelconque. L'approche analytique doit faire place à une étude numérique. Pour cela, il faut résoudre les équations de Maxwell dans un milieu excité avec un dipôle d'amplitude  $\mathbf{p}_0$  orienté successivement selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ , de sorte que les éléments du tenseur  $\mathcal{G}$  reliant le dipôle au champ s'écrivent :

$$\mathcal{G}_{i,j} = \frac{i\omega^2\mu_0 E_i}{p_{0,j}} \quad (3.30)$$

Dans l'approximation de champ lointain, il a été montré [79] que cette fonction est proportionnelle au corrélateur (au sens quantique) entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ .

$$\langle 0 | \hat{E}_\alpha^{(+)}(\mathbf{r}', \omega') \hat{E}_\beta^{(-)}(\mathbf{r}, \omega) | 0 \rangle = \frac{\hbar\omega^2}{i\varepsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha,\beta}^\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \frac{\delta(\omega', \omega)}{T_r} \quad (3.31)$$

La fonction de Green  $\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  quantifie donc la corrélation entre le champ en  $\mathbf{r}$  et le champ en  $\mathbf{r}'$  dans le cas d'une propagation dans un milieu linéaire. Remarquons que cette propriété n'est plus vraie s'il y a plus d'un photon de pulsation  $\omega$  impliqué dans le processus : on ne peut alors pas exclure des interactions photon-photon de type effet Hong-Ou-Mandel (phénomène non classique de coalescence de deux photons ayant lieu lorsque leurs trajectoires se croisent sur une lame séparatrice). Dans ce travail, la propagation du signal et de l'idler est supposée classique même dans le cas dégénéré où les deux photons ont la même fréquence.

En injectant l'expression 3.31 dans 3.28, il vient

$$\begin{aligned} G(\alpha_1, t_1, \mathbf{r}_1, \alpha_2, t_2, \mathbf{r}_2) &= \left| \sum_{\omega_p, \omega_1} \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \right. \\ &\times \frac{\hbar\omega_1^2}{i\varepsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \times \frac{e^{-i\omega_1 t_1}}{T_r} \\ &\times \frac{\hbar(\omega_p - \omega_1)^2}{i\varepsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \times \frac{e^{-i(\omega_p - \omega_1)t_2}}{T_r} \\ &\left. \times d^3 r_n i T_r / \hbar \right|^2. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Ce résultat est remarquable : l'expression du corrélateur  $G$ , bien que décrivant un phénomène issu de fluctuations quantiques du vide, ne dépend de quantités classiques — le champ proche au fondamental et les fonctions de Green aux fréquences signal et idler.

### 3.2.6 Nombre de corrélations par pulse

Montrons sur un exemple simplifié que le corrélateur  $G$  n'est pas une quantité directement mesurable, et qu'il nous faut définir une autre quantité, accessible expérimentalement : le nombre de corrélations  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$ .

Supposons que la destruction d'un photon de pompe conduise à la création d'une paire (signal,idler) de pulsations données  $(\omega_s, \omega_i)$  (c'est un cas particulier de la démarche adoptée jusqu'à présent, pour laquelle on a une superposition de différentes paires (signal,idler)).  $G$  a pour expression simplifiée

$$G(\omega_s, \omega_i) = \left| \langle \psi_f | \hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, \omega_s) e^{-i\omega_s t} \hat{E}_{\alpha_2}^{(+)}(\mathbf{r}_2, \omega_i) e^{-i\omega_i t} | \psi_{\text{int}} \rangle \right|^2.$$

Comme  $\hat{E}_{\alpha_1}^{(+)}(\mathbf{r}_1, \omega_s)$  est homogène à un champ électrique noté  $\mathbf{E}_i$ ,  $G$  est homogène à  $|\mathbf{E}_i|^2 |\mathbf{E}_s|^2$ . Notons  $\Pi_{i/s} = c\epsilon_0 |\mathbf{E}_{i/s}|^2/2$  la puissance surfacique associée au champ électromagnétique du signal et de l'idler. En terme d'homogénéité,  $G$  est homogène au produit des puissances surfaciques de chaque champ à un facteur  $(2/c\epsilon_0)^2$  près.

Cet exemple montre que l'évaluation de  $G$  nécessite de mesurer les intensités associées aux champs signal et idler. Étant donné les très faibles intensités mises en jeu (le processus de SPDC est très peu efficace), les capteurs utilisés sont des détecteurs de photon, qui mesurent un nombre de photons  $N_{i/s} = \int_S \int_T \langle \Pi_{i/s} \rangle d^2S dt / \hbar\omega_{i/s}$ . Il apparait ainsi naturel d'exprimer le taux de création de paires en terme de nombre de photons signal et idler détectés plutôt qu'en fonction des intensités des champ associés. Remarquons que le nombre de corrélations est homogène à

$$N_i N_s = \frac{\int_S \int_T \langle \Pi_i \rangle d^2S dt}{\hbar\omega_i} \frac{\int_S \int_T \langle \Pi_s \rangle d^2S dt}{\hbar\omega_s} \quad (3.33)$$

$$= \int_S \int_T \frac{c\epsilon_0 |\mathbf{E}_i|^2}{2\hbar\omega_i} d^2S dt \int_S \int_T \frac{c\epsilon_0 |\mathbf{E}_s|^2}{2\hbar\omega_s} d^2S dt \quad (3.34)$$

Autrement dit, pour convertir le corrélateur  $G$  en un nombre de corrélation, il faut renormaliser  $E_i$  (resp.  $E_s$ ) par un facteur  $\sqrt{\epsilon_0 c / 2\hbar\omega_i}$  (resp.  $\sqrt{\epsilon_0 c / 2\hbar\omega_s}$ ), et intégrer temporellement et spatialement. Notons  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^1$  le nombre de corrélations issues d'un seul pulse. Pour exprimer cette quantité, il faut effectuer la renormalisation détaillée ci-dessus, puis intégrer temporellement sur la durée d'un pulse et spatialement sur la surface  $S$  des détecteurs. L'expression du nombre de corrélations associé à la paire de photons est donc donnée par

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2) &= \iint_S \int_{T_r} \int_{T_r} \left| \sum_{\omega_p, \omega_1} \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \epsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \right. \\ &\quad \times \frac{\epsilon_0 c}{2\hbar\omega_1} \frac{\hbar\omega_1^2}{i\epsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \times \frac{e^{-i\omega_1 t_1}}{T_r} \\ &\quad \times \frac{\epsilon_0 c}{2\hbar(\omega_p - \omega_1)} \frac{\hbar(\omega_p - \omega_1)^2}{i\epsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \times \frac{e^{-i(\omega_p - \omega_1)t_2}}{T_r} \\ &\quad \left. \times d^3r_n i T_r / \hbar \right|^2 dt_1 dt_2 d^2S_1 d^2S_2. \end{aligned} \quad (3.35)$$

La suite est quelque peu technique mais permet de simplifier cette expression en utilisant une approche classique dans des phénomènes d'interférence. Pour ce faire,

remarquons que  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^1$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2) = \iint_S \int_{T_r} \int_{T_r} \left| \sum_{\omega_p, \omega_1} \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) e^{-i\omega_1 t_1 - i(\omega_p - \omega_1) t_2} \right|^2 \times dt_1 dt_2 d^2 S_1 d^2 S_2. \quad (3.36)$$

En développant le module au carré, les deux intégrales temporelle de  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^1$  peuvent être réécrites

$$\begin{aligned} \int_{T_r} \int_{T_r} \left| \sum_{\omega_p, \omega_1} \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) e^{-i\omega_1 t_1 - i(\omega_p - \omega_1) t_2} \right|^2 dt_1 dt_2 = \\ \int_{T_r} \int_{T_r} \sum_{\omega_p, \omega_1} \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) e^{-i\omega_1 t_1 - i(\omega_p - \omega_1) t_2} \sum_{\omega_{p'}, \omega_{1'}} \mathcal{F}^*(\omega_{p'}, \omega_{1'}) e^{i\omega_{1'} t_1 + i(\omega_{p'} - \omega_{1'}) t_2} dt_1 dt_2 = \\ \sum_{\omega_p, \omega_1} \sum_{\omega_{p'}, \omega_{1'}} \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) \mathcal{F}^*(\omega_{p'}, \omega_{1'}) \int_{T_r} e^{i(\omega_{1'} - \omega_1) t_1} dt_1 \int_{T_r} e^{i(\omega_{p'} - \omega_p + \omega_{1'} - \omega_1) t_2} dt_2. \end{aligned} \quad (3.37)$$

En utilisant le fait que  $\int_{T_r} e^{-i(\omega - \omega') t} dt = T_r \delta(\omega, \omega')$ , l'expression précédente peut être simplifiée en

$$\int_{T_r} \int_{T_r} \left| \sum_{\omega_p, \omega_1} \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) e^{-i\omega_1 t_1 - i(\omega_p - \omega_1) t_2} \right|^2 dt_1 dt_2 = T_r^2 \sum_{\omega_p, \omega_1} \left| \mathcal{F}(\omega_p, \omega_1) \right|^2, \quad (3.38)$$

ce qui conduit à l'expression

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2) = \iint_S \sum_{\omega_p, \omega_1} \frac{\varepsilon_0^2 c^2}{4\hbar^2 \omega_1 (\omega_p - \omega_1)} T_r^2 \\ \times \left| \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \right. \\ \times \frac{\hbar \omega_1^2}{i\varepsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \times \frac{1}{T_r} \\ \times \frac{\hbar (\omega_p - \omega_1)^2}{i\varepsilon_0 c^2} \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \times \frac{1}{T_r} \\ \left. \times d^3 r_n i T_r / \hbar \right|^2 d^2 S_1 d^2 S_2. \end{aligned} \quad (3.39)$$

ou de façon plus compacte

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2) &= \iint_S \sum_{\omega_p, \omega_1} \frac{\omega_1^3 (\omega_p - \omega_1)^3}{4c^6} \\ &\times \left| \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) d^3 r_n \right|^2 d^2 S_1 d^2 S_2. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Cette expression est très générale, et peut être simplifiée dans le cadre des expériences menées au sein de l'équipe.

### 3.2.7 Hypothèses simplificatrices

L'évaluation du nombre de corrélations dépend en pratique de plusieurs aspects expérimentaux qu'il nous faut prendre en compte pour obtenir une expression réaliste :

1. les pertes lors de la collection
2. la sélection en longueur d'onde par des spectromètres
3. l'aspect pulsé du champ électrique
4. les propriétés des détecteurs

Dans les parties suivantes, les pertes à la collection (hors pertes joules dans les antennes métalliques) doivent être prises en compte. Ceci est réalisé en multipliant chaque fonction de Green par la transmittance effective (expérimentale) en amplitude du champ électromagnétique  $\tau(\omega)$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2) &= \iint_S \sum_{\omega_p, \omega_1} \left| \tau_{\alpha_1}(\omega_1) \tau_{\alpha_2}(\omega_p - \omega_1) \right|^2 \frac{\omega_1^3 (\omega_p - \omega_1)^3}{4c^6} \\ &\times \left| \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) d^3 r_n \right|^2 \\ &\times d^2 S_1 d^2 S_2. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Dans un souci de réalisme, il faut imposer une sélection en longueur d'onde à l'excitation (spectre du laser) et à la collection (filtrage des photons signal et idler par des spectromètres)

- Le spectre du champ d'excitation est modélisé par une fonction rectangle de largeur  $\Delta\omega_p$  centrée en  $\bar{\omega}_p$ . La largeur du spectre vérifie  $\Delta\omega_p \cdot t_{\text{pulse}} \simeq 1$ ,  $\Delta\omega_p$  est de l'ordre de  $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Comme le champ pulsé avec une période  $T_r$ , la fonction rectangle est multipliée par un peigne de Dirac de pas  $\omega_r$ ; la figure 3.2 montre le spectre correspondant.

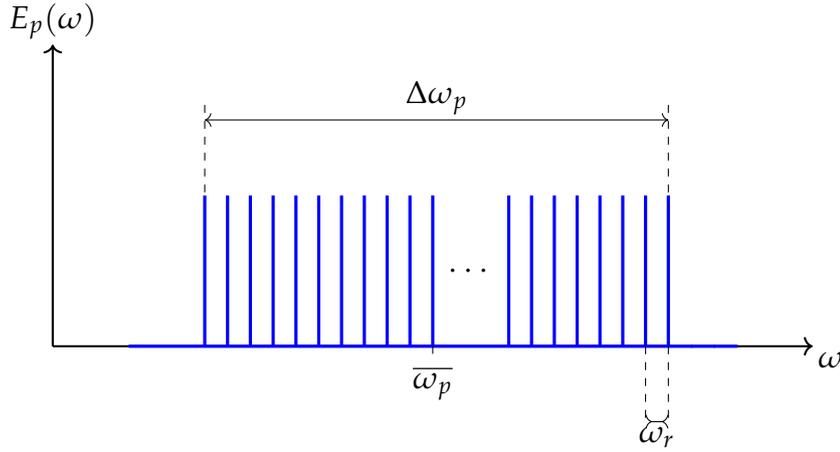


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de l’allure du spectre du champ d’excitation. Les valeurs de  $\Delta\omega_p$  et  $\omega_r$  ne sont pas à l’échelle.

- Les spectromètres imposent à la collection une sélection en longueur d’onde  $\Delta\lambda \simeq 10 \text{ nm}$  (soit  $\Delta\omega_1 \simeq 5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ). Le fait que  $\Delta\omega_1 = \Delta\omega_p$  est volontaire pour que l’intégralité du signal associé à une impulsion passe dans le spectromètre.

On approximera donc la double somme  $\sum_{\omega_p} \sum_{\omega_1} (\cdot)$  par

$$\sum_{\omega_p \in [\bar{\omega}_p - \Delta\omega_p/2, \bar{\omega}_p + \Delta\omega_p/2]} \left[ \sum_{\omega_1 \in [\bar{\omega}_1 - \Delta\omega_1/2, \bar{\omega}_1 + \Delta\omega_1/2]} (\cdot) \right] \quad (3.42)$$

(cf figure 3.2)

Enfin, compte-tenu des faibles facteurs de qualité des résonances plasmoniques, la quantité

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\omega_p, \omega_1) &= \left| \tau(\omega_1) \tau(\omega_p - \omega_1) \right|^2 \frac{\omega_1^3 (\omega_p - \omega_1)^3}{4c^6} \\ &\times \left| \sum_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i} \int_V E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \cdot \varepsilon_0 \chi_{\alpha_p, \alpha_s, \alpha_i}^{(2)} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) d^3 r_n \right|^2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

varie lentement sur les plages de pulsation  $\Delta\omega_p$  et  $\Delta\omega_1$ . Par conséquent, la double somme sur la quantité  $\mathcal{A}(\omega_p, \omega_1)$  est simplement une évaluation de  $\mathcal{A}$  en  $(\bar{\omega}_p, \bar{\omega}_1)$  multipliée par le nombre de delta de Dirac dans les spectres de  $E_p$  et  $E_1$ , soit  $\frac{\Delta\omega_p}{\omega_r} \frac{\Delta\omega_1}{\omega_r}$ . L’expression du nombre de corrélations est alors

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2, \bar{\omega}_1, \bar{\omega}_p) &= \frac{\Delta\omega_p}{\omega_r} \frac{\Delta\omega_1}{\omega_r} \frac{\omega_s^3 (\omega_p - \omega_1)^3}{4c^6} \left| \tau(\omega_1) \tau(\omega_p - \omega_1) \right|^2 \\ &\times \iint_S d^2 r_1 d^2 r_2 \left| \int_V d^3 r_n \sum_{\alpha_p, \alpha_i, \alpha_s} E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \omega_p) \chi_{\alpha_p, \alpha_i, \alpha_s}^{(2)} \right. \\ &\times \left. \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\omega_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\omega_p - \omega_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.44)$$

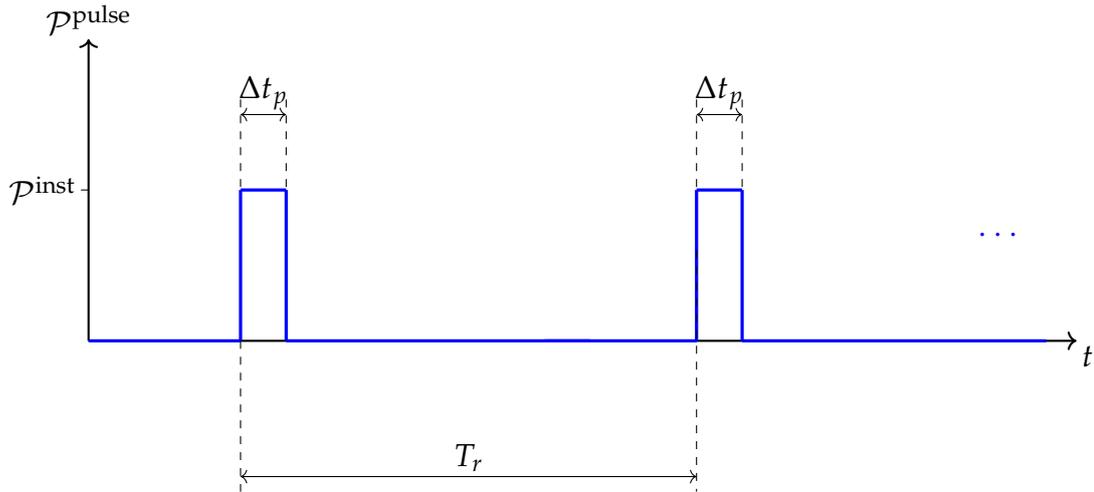


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de l’allure de la puissance instantanée  $\mathcal{P}^{\text{inst}}$  reçue au cours du temps dans le cas d’un laser pulsé de période temporelle  $T_r$ , et de largeur de pulse  $\Delta t_p$ . La valeur de  $\Delta t_p$  n’est pas à l’échelle.

Les *détecteurs* (des photo-diodes à avalanches de surface S) fournissent des réponses intégrées temporellement sur un temps  $T_{\text{ac}}$  et spatialement sur une surface S. Dans la mesure où deux pulses sont indépendants et les réponses instantanées, il ne peut y avoir de corrélations entre deux photons issus de deux pulses différents dans notre étude, ce qui implique que le nombre de corrélations mesurées pendant  $T_{\text{ac}}$ , noté  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$ , a pour expression  $\mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_1, \alpha_2, \bar{\omega}_1, \bar{\omega}_p) = \frac{T_{\text{ac}}}{T_r} \mathcal{N}_{\text{corr}}^1(\alpha_1, \alpha_2, \bar{\omega}_1, \bar{\omega}_p)$

Ces modifications conduisent à l’expression 3.45 du nombre de corrélations mesurées pendant un temps d’acquisition  $T_{\text{ac}}$

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_1, \alpha_2, \bar{\omega}_p, \bar{\omega}_1) &= T_{\text{ac}} \frac{\Delta\omega_p}{\omega_r} \frac{\Delta\omega_1}{\omega_r} \frac{\bar{\omega}_1^3 (\bar{\omega}_p - \bar{\omega}_1)^3}{4c^6 T_r} \left| \tau(\bar{\omega}_1) \tau(\bar{\omega}_p - \bar{\omega}_1) \right|^2 \\ &\times \iint_S d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left| \int_V d^3r_n \sum_{\alpha_p, \alpha_i, \alpha_s} E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \bar{\omega}_p) \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)} \right. \\ &\times \left. \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\bar{\omega}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\bar{\omega}_p - \bar{\omega}_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.45)$$

### 3.2.8 Implémentation numérique

L’expression 3.45 implique de connaître l’amplitude complexe du champ de pompe  $E_{\alpha_p}(\mathbf{r}_n, \bar{\omega}_p)$ , ici généré à l’aide d’un laser pulsé. Dans l’approche numérique adoptée, la situation est différente car nous travaillons en régime harmonique à une longueur d’onde fixée. Les deux situations correspondent donc à des amplitudes de champ différentes. Pour effectuer la conversion entre les deux régimes, il faut renormaliser  $\mathbf{E}_p$  en considérant que, dans les deux cas, la puissance reçue moyenne  $\langle \mathcal{P} \rangle$  est identique.

La figure 3.3 illustre de façon simplifiée la dépendance temporelle de la puissance instantanée reçue dans le cas d’un laser pulsé. Il est aisé de montrer alors que

$\langle \mathcal{P}^{\text{pulse}} \rangle = \mathcal{P}^{\text{inst}} \Delta t_p / T_r$ . Or

$$\mathcal{P}^{\text{inst}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |\mathbf{E}_p|^2 \quad (3.46)$$

et

$$\mathcal{P}^{\text{cw}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |\mathbf{E}_p^{\text{cw}}|^2 \quad (3.47)$$

où  $\mathbf{E}_p^{\text{cw}}$  est l'amplitude complexe du champ de pompe en régime harmonique. Comme il faut que  $\langle \mathcal{P}^{\text{pulse}} \rangle = \mathcal{P}^{\text{cw}}$ , il viens  $\mathbf{E}_p^{\text{cw}} \sqrt{T_r} = \mathbf{E}_p \sqrt{\Delta t_p}$ , ce qui est équivalent à

$$\mathbf{E}_p = \sqrt{\frac{\omega_r}{\Delta \omega_p}} \mathbf{E}_p^{\text{cw}}. \quad (3.48)$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_1, \alpha_2, \overline{\omega}_p, \overline{\omega}_1) &= T_{\text{ac}} \Delta f_s \frac{\overline{\omega}_1^3 (\overline{\omega}_p - \overline{\omega}_1)^3}{4c^6} \left| \tau(\overline{\omega}_s) \tau(\overline{\omega}_p - \overline{\omega}_1) \right|^2 \\ &\times \iint_S d^2 r_1 d^2 r_2 \left| \int_V d^3 r_n \sum_{\alpha_p, \alpha_i, \alpha_s} E_{\alpha_p}^{\text{cw}}(\mathbf{r}_n, \overline{\omega}_p) \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)} \right. \\ &\times \left. \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\overline{\omega}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\overline{\omega}_p - \overline{\omega}_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.49)$$

Cette expression est particulièrement intéressante car elle permet de voir l'influence de différentes contributions sur l'efficacité du processus :

- Le terme  $E_{\alpha_p}^{\text{cw}}(\mathbf{r}_n, \overline{\omega}_p) \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)}$  traduit la capacité de la structure à *générer des paires de photons en champ proche*. Comme le montre la figure 3.4, le champ proche à la fréquence fondamentale  $\mathbf{E}^{\text{cw}}(\mathbf{r}_n, \overline{\omega}_p)$  présente une forte localisation spatiale à proximité des structures plasmoniques ; c'est la forte exaltation du champ proche, qui accompagne le confinement, que nous souhaitons exploiter pour optimiser  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$ .
- Le terme  $\mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\overline{\omega}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\overline{\omega}_p - \overline{\omega}_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n)$  quantifie la facilité de la structure non-linéaire à *rayonner les photons idler et signal en champ lointain*. Ces fonctions de Green dépendent de l'environnement — diélectrique et plasmonique — de la source de photons. Comme les structures que nous voulons étudier ne présentent pas de mode analytique, il faut là encore déployer une approche numérique pour évaluer ces quantités.

Que ce soit pour évaluer le champ proche ou pour calculer la radiation en champ lointain d'un dipole, l'outil numérique présenté et utilisé dans les parties 1.4 et 2 permet de modéliser ces processus linéaires.

### 3.3 Résultats

Nous nous intéressons à la création de paires de photon dans un cristal de KTP intégré à une structure plasmonique composée de deux antennes d'aluminium. L'ensemble est posé sur un substrat d'indice 1.518 et le milieu environnant est d'indice 1.

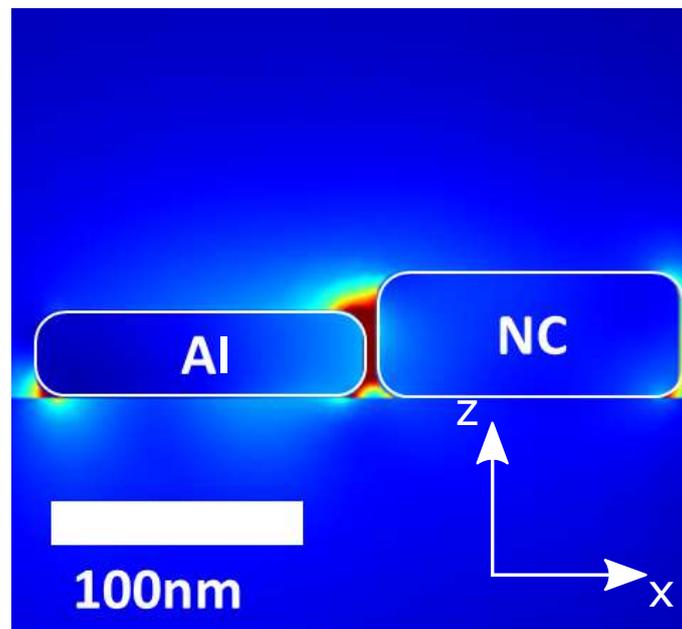


FIGURE 3.4 – Norme du champ diffusé évaluée numériquement dans un plan en coupe d'une particule hybride composée d'une antenne d'aluminium (annotée Al) couplée à une cristal de KTP (annoté NC). L'excitation est réalisée par un faisceau gaussien de puissance  $100 \mu\text{W}$  polarisé selon l'axe antenne-cristal, focalisé sur l'antenne et se propageant vers les  $z$  croissants. Remarquer que l'échelle de couleur est saturée à  $5 \times 10^6 \text{ V/m}$ ; l'amplitude maximale du champ diffusé est indiquée en insert.

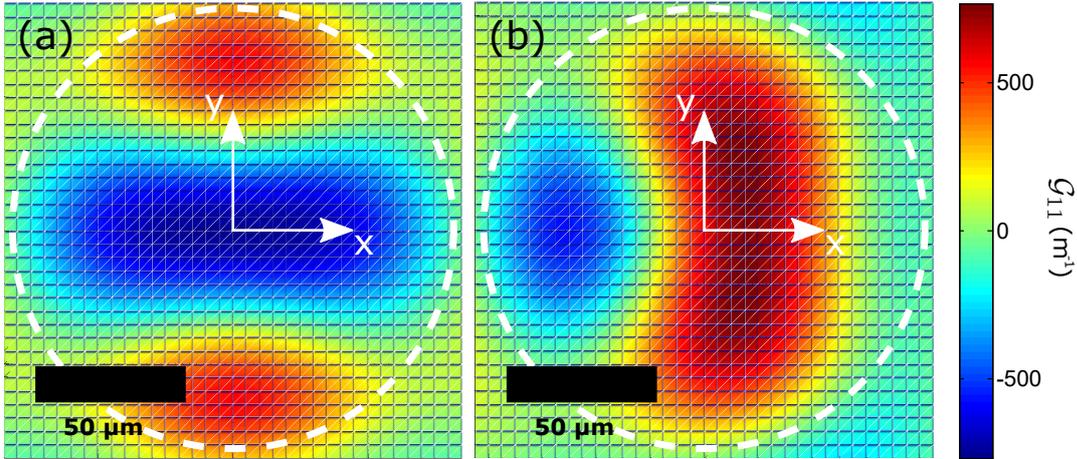


FIGURE 3.5 – Évaluation numérique de  $\mathcal{G}_{11}$  la composante  $xx$  de la fonction de Green associée à un dipôle ( $\lambda = 850 \text{ nm}$ ) orienté selon l'axe  $x$  et situé au centre d'un cristal de KTP (a) isolé, et (b) couplé à une antenne d'aluminium (structure représentée figure 3.4). Le système de collection est composé d'un objectif à forte ouverture numérique et d'une lentille de distance focale  $f = 16.5 \text{ cm}$ . Le cercle en pointillés représente le contour d'un détecteur circulaire de  $170 \mu\text{m}$  de diamètre.

L'excitation consiste en un laser pulsé à  $80 \text{ kHz}$ . Comme le champ électrique est fortement orienté selon l'axe des antennes au niveau du gap [7], nous nous plaçons dans le cas optimal où le cristal de KTP est orienté de sorte que son axe de plus grande non-linéarité (associé au coefficient  $\chi_{333}^{(2)}$  du tenseur non-linéaire d'ordre 2) soit confondu avec l'axe des antennes. En terme de longueur d'onde, nous nous intéressons à la situation « symétrique » de la SHG étudiée dans le chapitre 2 :  $\lambda_p = 425 \text{ nm}$ ,  $\lambda_i = \lambda_s = 850 \text{ nm}$ .

Pour modéliser le terme source SPDC, il faut évaluer l'intégrale sur le volume du cristal  $\int_V d^3r_n E_{\alpha_p}^{\text{cw}}(\mathbf{r}_n, \overline{\omega_p}) \chi_{\alpha_p \alpha_i \alpha_s}^{(2)} \mathcal{G}_{\alpha_1, \alpha_s}^{\overline{\omega_1}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha_2, \alpha_i}^{\overline{\omega_p - \overline{\omega_1}}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n)$ . Le terme à la fréquence pompe  $E_{\alpha_p}^{\text{cw}}$  est calculé par éléments finis comme dans la partie 1.4. La focalisation se fait à travers un objectif à immersion (indice de l'huile 1.518) de forte ouverture numérique ( $\text{NA} = 1.3$ ) centré sur le cristal. La figure 3.4 illustre l'amplitude du champ proche à proximité d'une antenne d'aluminium couplée à un cristal de KTP. Même si les réponses de chacune des composantes de la structures hybrides peuvent être calculées indépendamment, le fort couplage entre le cristal et l'antenne rend indispensable de calculer la réponse linéaire de l'ensemble. Les fonctions de Green sont évaluées composante par composante à partir de leur expression [7]  $\mathcal{G}_{\alpha, \beta}^{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) = iE_{\alpha}^{\text{cw}}(\mathbf{r}, \omega) \lambda c \epsilon_0 / 2\pi$  où  $E_{\alpha}^{\text{cw}}$  est le champ électrique émis par un dipôle orienté selon  $\beta$  dans le cristal, puis propagé en champ lointain jusqu'au détecteur. La collection est réalisée en réflexion à travers l'objectif à immersion, puis à travers une lentille de col-

lection de longueur de focalisation de 16.5 cm. La surface de détection est supposée circulaire de diamètre 170  $\mu\text{m}$ . La figure 3.5 illustre la forme de la partie réelle de  $\mathcal{G}_{1,1}$  la composante  $xx$  de la fonction de Green pour un dipôle placé au centre d'un cristal isolé ou inséré dans une particule Al130-KTP120 (le dipôle est orienté suivant l'axe de l'antenne). Remarquons l'absence de symétrie verticale de la fonction de Green associée à la structure hybride, qui est due à la rupture de symétrie induite par l'antenne métallique. La façon dont la structure rayonne doit donc aussi être évaluée à l'aide de simulations numériques afin de modéliser de façon fine le rayonnement en champ lointain de la structure, très différent de celui d'un dipôle seul.

### 3.3.1 Influence de la géométrie des antennes

Pour optimiser la structure, nous avons effectué plusieurs calculs en faisant varier la taille des antennes et la distance entre le cristal et les antennes afin d'optimiser conjointement le couplage à l'excitation et l'efficacité à l'émission de la structure. Le choix du métal s'est porté sur l'aluminium car ce matériau peut présenter des résonances plasmoniques à l'excitation et à l'émission comme nous l'avons vu au chapitre 2. Nous avons choisi ici de travailler avec un cristal de diamètre 120 nm placé au milieu du gap entre les deux antennes car l'exaltation du champ proche y est forte. Le laser est focalisé sur le cristal de KTP et polarisé dans l'axe des antennes. L'ensemble {ligne de collection et détecteur} est supposé sans perte ( $\tau = 1$ ). Le temps d'acquisition des détecteurs est fixé à  $T_{ac} = 1$  s. La bande passante  $\Delta f_s \simeq 4 \times 10^{12}$  Hz correspond à une sélection en longueur d'onde de 10 nm. Dans un premier temps, on ne calcule la réponse SPDC qu'avec un seul dipôle placé au centre du cristal de KTP. La figure 3.6(a) présente la dépendance de  $\log(\mathcal{N}_{corr})$  avec ces deux paramètres : on constate que le nombre de corrélations s'effondre lorsque le gap augmente tandis que la dépendance avec la taille des antennes est moins critique. La géométrie optimale est obtenue pour un gap de la taille du cristal et des antennes de longueurs 130 nm. Pour comprendre pourquoi cette structure est optimale, nous avons tracé en figure 3.6(b) le spectre d'absorption calculé numériquement pour une particule hybride Al130-KTP120-Al130 de gap 130 nm. Le caractère doublement résonant aux longueurs d'onde de la pompe et du signal/idler y est clairement observable. Il est intéressant de noter que ces longueurs d'antennes, conduisant à la géométrie générant le plus de paires de photons par SPDC, sont également celles trouvées lors de l'optimisation de la SHG. Dans les deux cas, le caractère résonant à l'excitation comme à l'émission revêt une grande importance dans l'exaltation de la non-linéarité.

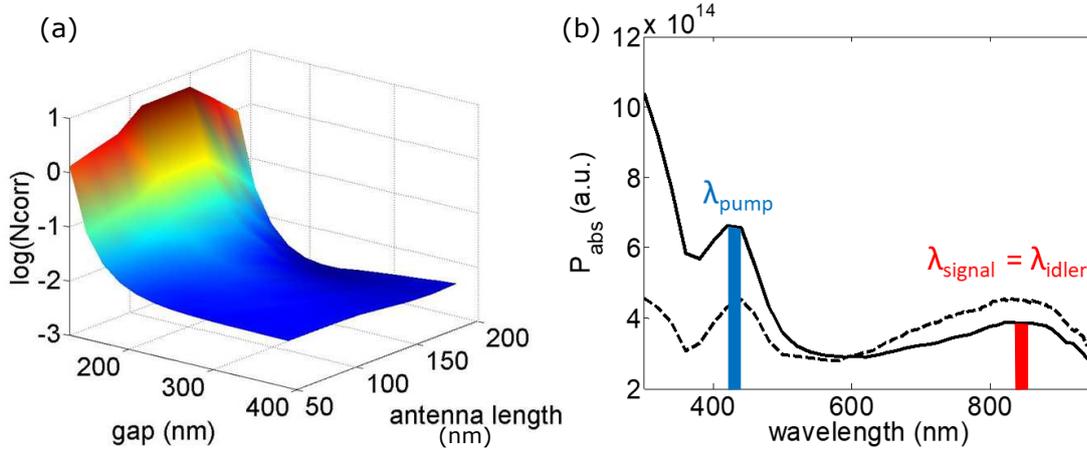


FIGURE 3.6 – (a) Logarithme du nombre de corrélations générées par une structure hybride de gap et d’antennes de longueur variable. Le laser de longueur d’onde 425 nm est focalisé sur un cristal de KTP de 120 nm placé entre les deux antennes. (b) Spectre d’absorption d’une structure hybride Al130-KTP-Al130. L’excitation est obtenue en plaçant un dipole orienté parallèlement au substrat à  $45^\circ$  par rapport à l’axe des antennes et localisé au centre du cristal de KTP.

La sélectivité en longueur d’onde (signal et pompe) de la réponse SPDC de la structure doublement résonante est caractérisée dans la figure 3.7. En particulier, les figures 3.7(a-b) mettent en regard la dépendance avec les longueurs d’onde pompe et signal du nombre de corrélations dans le cas d’un cristal de KTP seul ou entouré par deux antennes d’aluminium de 130 nm de long. La réponse du cristal isolé (3.7(a)) présente une faible dépendance fréquentielle. Pour expliquer cela, remarquons que dans les sources macroscopique, l’efficacité du processus de SPDC est conditionnée par un accord de phase [83] :

$$\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_p \quad (3.50)$$

qui, dans le cas particulier où (i) tout les vecteurs d’onde sont colinéaires et (ii) le signal et l’idler ont la même longueur d’onde, conduit à la condition sur les indices optiques

$$2n\left(\frac{\omega_p}{2}\right) = n(\omega_p) \quad (3.51)$$

Étant donnée la dépendance entre indice optique et pulsation, la condition d’accord de phase implique une condition sur la pulsation du champ de pompe. À la différence des sources macroscopiques, il ne peut pas y avoir d’accord de phase dans un milieu non-linéaire de dimension sub-micrométrique. Pour s’en convaincre, rappelons le principe d’incertitude d’Heisenberg :  $\delta r \delta k \geq 1$  où  $\delta r$  est l’incertitude sur la localisation du photon, ici de l’ordre de  $1 \times 10^{-7}$  m le diamètre du cristal. Cela impose que  $\delta k \sim 1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , or  $k = 2\pi/\lambda \sim 1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  dans le visible. L’incertitude sur le vecteur d’onde est telle que la condition d’accord de phase n’a plus de sens dans des milieux non-linéaires de taille proche de la longueur d’onde.

La réponse SPDC est en revanche fortement modifiée par le couplage avec les structures plasmoniques (3.7(b)). Cela est encore plus évident si l'on s'intéresse au *facteur d'exaltation relatif*, noté  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}} / \mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{KTP}}$ , qui quantifie la SPDC dans une structure hybride ramenée à la SPDC dans un cristal isolé. La figure 3.7(c) présente la valeur de ce ratio en fonction des longueurs d'onde pompe et signal. On constatera que pour des longueurs d'onde proches du cas doublement résonant, la présence de résonance plasmonique permet d'atteindre un facteur d'exaltation relatif proche de 10, ce qui peut toutefois paraître modeste.

Pour comprendre quelle importance tient l'émission en champ lointain des photons idler et signal dans cette efficacité de génération de photons, nous nous sommes intéressés à la dépendance fréquentielle des fonctions de Green. Dans la mesure où le cristal de KTP est orienté selon l'axe des antennes qui correspond à l'axe de polarisation du champ, les dipôles sources pour le champ idler et signal sont fortement orientés dans la même direction. Par conséquent, le champ émis dépend principalement des composantes de la fonction de Green associée à un dipôle orienté selon  $x$ , à savoir  $\mathcal{G}_{1,1}$ ,  $\mathcal{G}_{2,1}$  et  $\mathcal{G}_{3,1}$ . La figure 3.7(d) montre la dépendance avec la longueur d'onde de la quantité

$$\int_{S_1} \sum_{\alpha_1} |\mathcal{G}_{\alpha_1,1}(r_1, r_n)|^2 d^2S_1$$

(appelée  $|\mathcal{G}|^2$  pour simplifier la notation) dans le cas d'un cristal seul, de deux antennes seules et d'une structure hybride Al130-KTP-Al130. La légère décroissance de  $|\mathcal{G}|^2$  avec  $\lambda$  dans le cas du cristal seul explique l'allure de la réponse en longueur d'onde du nombre de corrélations dans cette configuration. L'ajout de deux antennes plasmoniques couplées au cristal modifie fortement la capacité d'émission en champ lointain : pour des longueurs d'onde inférieures à 700 nm, la structure hybride émet moins bien qu'un cristal isolé, tandis que dans la zone  $\lambda \geq 800$  nm, l'émission est près de trois fois plus efficace que pour le KTP seul. On constate bien ici le rôle d'antennes joué par les structures plasmoniques : dans la configuration doublement résonante, le facteur d'exaltation relatif est de 7 (valeur discuté en 3.3.2) alors qu'à l'inverse, dans la configuration où  $|\mathcal{G}|^2$  est minimal, le nombre de corrélations est fortement déplété. On peut l'observer au voisinage de la ligne en pointillé dans la figure 3.7(b) qui correspond au nombre de corrélations à  $\lambda_i = 620$  nm fixé.

Nous avons montré que la capacité de la structure à se coupler en champ lointain est un critère important dans l'optimisation de sa réponse SPDC. Dans la suite, nous discutons de l'effet du couplage en champ lointain pris simultanément avec l'exaltation du champ au voisinage des antennes plasmoniques, et en particulier du lien avec la taille du cristal.

### 3.3.2 Effet de l'exaltation du champ électrique

Il n'a pas encore été fait mention de l'impact de l'exaltation du champ proche à  $\lambda_p = 425$  nm sur le nombre de corrélations. Pour quantifier cet effet sur le taux de création de paires, l'expression 3.49 de  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$  nous a incité à comparer le facteur

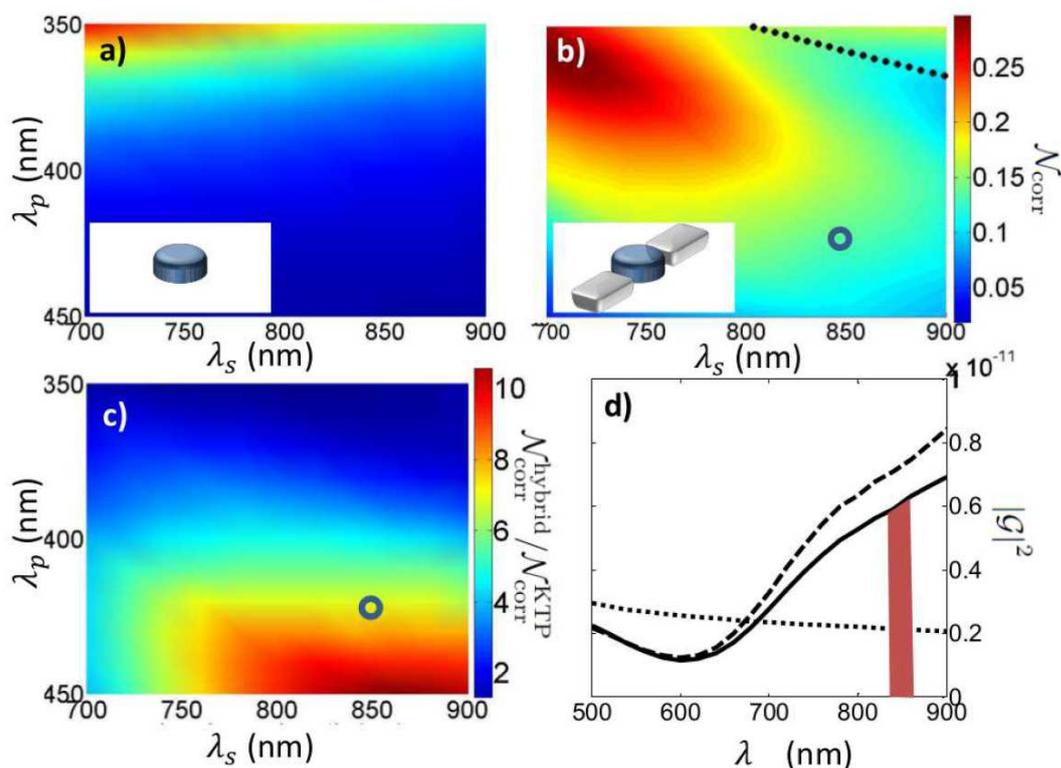


FIGURE 3.7 – Nombre de corrélations générées par (a) un cristal de KTP de diamètre 120 nm et (b) un cristal de KTP dans le gap (130 nm) entre deux antennes de longueur 130 nm. La ligne en pointillés correspond au nombre de corrélations à  $\lambda_i = 620$  nm fixé. Le cercle correspond au régime doublement résonant  $\lambda_p = 425$  nm,  $\lambda_i = \lambda_s = 850$  nm. Le facteur d'exaltation (c) est défini comme le ratio  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}} / \mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{KTP}}$ , où  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}}$  est le nombre de corrélations dans le cas d'une structure hybride, et  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{KTP}}$  est le nombre de corrélations dans le cas d'un cristal seul. L'émission en champ lointain est pondérée par (d) l'intégrale sur la surface du détecteur de la norme au carré de la fonction de Green  $|\mathcal{G}|^2$ . La courbe en trait plein correspond à la structure hybride, celle en pointillés larges à deux antennes, et celle en pointillés fins à un cristal de KTP seul. La longueur d'onde  $\lambda_i = 850$  nm est représentée en rouge.

d'exaltation relative de la SPDC

$$\frac{\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}}}{\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{KTP}}} \simeq 6.7 \quad (3.52)$$

au ratio

$$\frac{|\mathcal{G}_s^{\text{hybrid}}|^2 |\mathcal{G}_i^{\text{hybrid}}|^2}{|\mathcal{G}_s^{\text{KTP}}|^2 |\mathcal{G}_i^{\text{KTP}}|^2} \simeq 7.0 \quad (3.53)$$

qui donne l'efficacité de radiation du signal et de l'idler par une structure hybride par rapport au cristal seul. Le fait que ces deux quantités soient comparables suggère que l'exaltation du champ proche à  $\lambda_p$  influe faiblement sur le nombre de corrélations détectées. À ce stade, rappelons que  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}}$  a été évalué avec un unique terme source localisé au centre du cristal : le nombre de corrélations, calculé de cette façon, ne dépend donc que de la valeur du champ de pompe en un point unique du cristal. La figure 3.8(a) présente le facteur d'exaltation défini comme le ratio de la norme du champ électrique (évalué dans une section du cristal de KTP) avec et sans antenne plasmonique. La section a été choisie parallèle au substrat, et passant par le centre du cristal. On constate que bien que l'exaltation du champ proche peut atteindre un facteur 2.4 sur les zones du cristal voisines des antennes, le champ au centre du cristal n'est pas exalté. Pour évaluer le nombre de corrélations de façon à rendre compte de cette disparité du champ électrique, nous avons calculé  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$  dans le cas d'une population de  $\sim 500$  dipôles distribués de façon homogène dans le volume du cristal. Le nombre de corrélations estimé ainsi est alors plus faible d'environ 30%. La diminution du nombre de paires détectées soulève une remarque : l'évaluation de  $\int_V \mathbf{E}^{\text{cw}}(\mathbf{r}_n, \overline{\omega_p}) \cdot \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(2)} : \varepsilon_{\beta_s} \varepsilon_{\beta_i} \mathcal{G}_{\alpha, \beta_s}^{\overline{\omega_s}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n) \mathcal{G}_{\alpha, \beta_i}^{\overline{\omega_p} - \overline{\omega_s}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n$ , numériquement plus précise ici car on prend en compte les fortes variations du champ proche dans le cristal, montre qu'il y a davantage de zones dans le cristal générant peu de SPDC en comparaison à la zone centrale. L'exaltation sur les bords du cristal ne compense pas la faiblesse de la réponse non-linéaire du cristal nanométrique. Par conséquent, pour que l'exaltation du champ proche augmente de façon significative le nombre de paires générées, il faut accroître la zone du cristal de KTP pour laquelle le champ est exalté. Comme l'exaltation du champ proche décroît fortement lorsque l'on s'éloigne de plus d'une vingtaine de nanomètres de l'antenne, il faut considérer des cristaux plus petits, et très proches des antennes, de sorte à augmenter le facteur *relatif* d'exaltation de la SPDC.

La figure 3.8(c) présente ce facteur relatif d'exaltation pour des cristaux de tailles variables couplés à deux antennes doublement résonantes d'aluminium ou simplement résonantes d'or. On constate que lorsque la taille diminue, l'exaltation relative de la SPDC augmente avec notamment un facteur 170 pour l'exaltation relative d'un cristal de 50 nm de rayon entouré par deux antennes d'or. Pour un cristal de rayon 15 nm, le nombre de corrélations de la structure hybride atteint 1500 fois celui du cristal seul (non représenté sur la figure 3.8(c)). Ce constat montre que la SPDC au sein de petits cristaux peut être significativement exaltée au voisinage de structures plasmoniques, pour atteindre une luminance de  $5 \times 10^{23}$  pair/s/mm<sup>6</sup>/mW, comparable avec les plus fortes luminances par des sources nanométrique ( $2 \times 10^{24}$  pair/s/mm<sup>6</sup>/mW

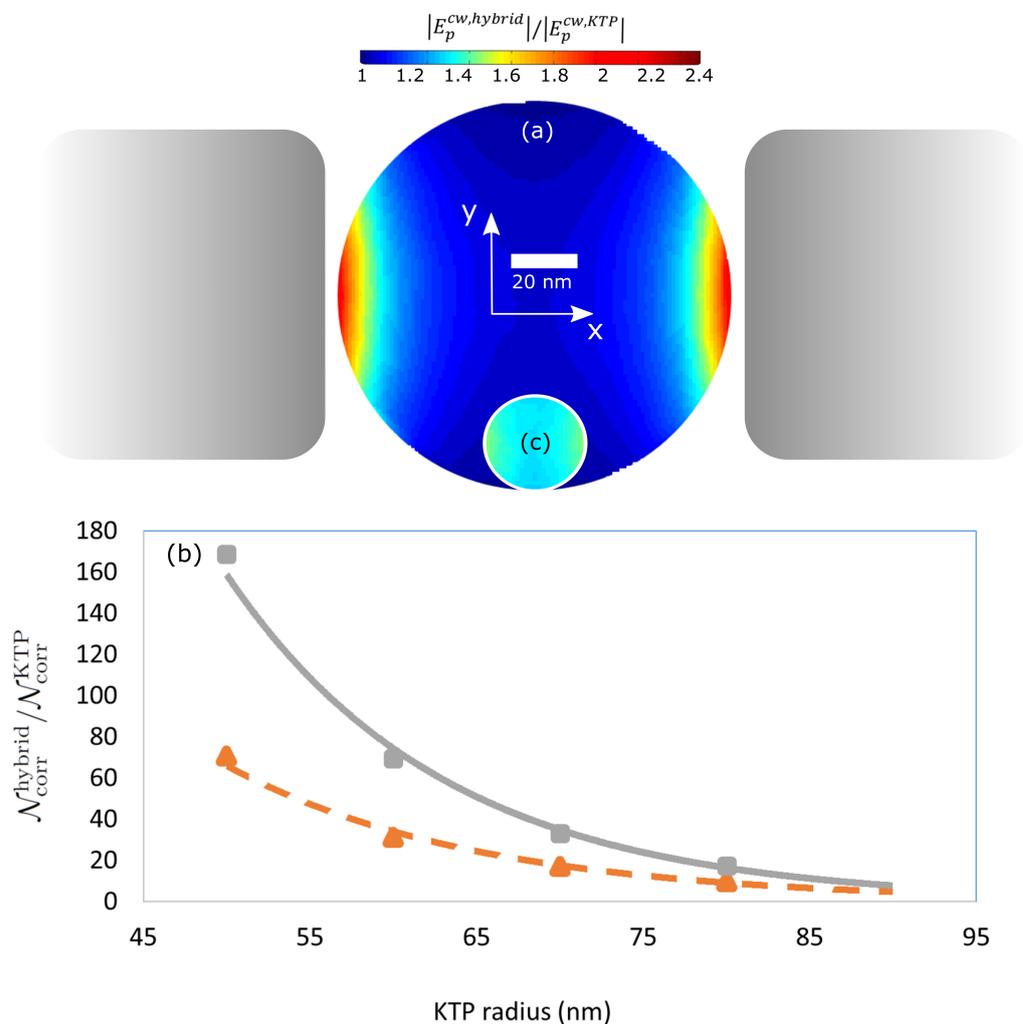


FIGURE 3.8 – (a) Valeur absolue du facteur d’exaltation du champ proche ( $\lambda_p = 425$  nm) calculé numériquement dans un nano cristal de KTP de 120 nm de diamètre. Les champs ont été évalués dans un plan parallèle au substrat et passant par le centre du cristal. Les antennes (en grisé) sont situées à gauche et à droite du cristal, à une distance de 5 nm de la surface du diélectrique. (b) Facteur d’exaltation de la SPDC pour des antennes d’or simplement résonantes (trait plein) et des antennes d’aluminium doublement résonantes (trait pointillé). (c) Valeur absolue du facteur d’exaltation du champ proche pour un cristal de 30 nm de diamètre. Remarquer que les échelles de taille et de couleurs sont les mêmes pour (a) et (c). La position des antennes n’est pas représentée dans le cas (c).

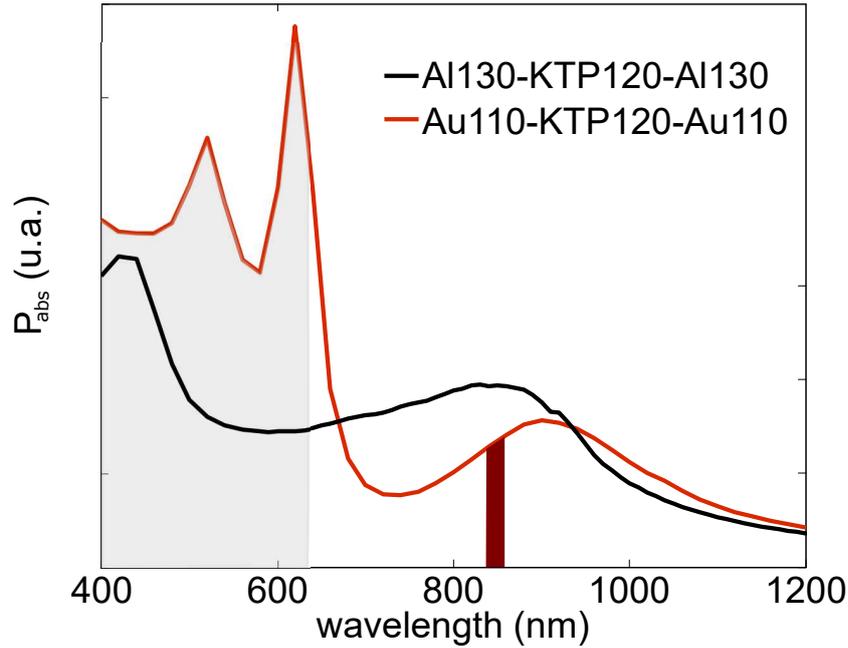


FIGURE 3.9 – Comparaison des spectres d’absorption d’une structure hybride doublement résonante en aluminium (trait noir), et d’une structure hybride simplement résonante en or (trait rouge). Les spectres sont issus de simulation numériques ; l’excitation consiste en une source dipolaire localisée dans le cristal de KTP. La zone grisée correspond aux transitions interbandes de l’or, et la longueur d’onde à l’émission  $\lambda = 850$  nm est repérée en rouge foncé.

[54] obtenues à partir de quantum dots placés dans des cavités de Bragg). Cependant, il ne permet pas d’attribuer ce phénomène à l’exaltation du champ proche seul. En effet, en réduisant la taille du cristal, on modifie aussi le couplage en champ lointain quantifié par les fonctions de Green. De même que précédemment, il faut comparer le facteur d’exaltation relative de la SPDC  $\mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{hybrid}} / \mathcal{N}_{\text{corr}}^{\text{KTP}} \simeq 1500$  au ratio  $|\mathcal{G}_s^{\text{hybrid}}|^2 |\mathcal{G}_i^{\text{hybrid}}|^2 / |\mathcal{G}_s^{\text{KTP}}|^2 |\mathcal{G}_i^{\text{KTP}}|^2 \simeq 1000$  dans un cristal de rayon 15 nm. Cet écart significatif entre les deux quantités peut être expliqué par une exaltation d’environ 25% du champ proche. La figure 3.8(b) confirme cette exaltation du champ proche pour un cristal de 15 nm de rayon. Par conséquent, plus le couplage antenne cristal est fort, plus le taux de création de paires de photons est important. La principale raison à cela est liée à la capacité des antennes de la structure à rayonner en champ lointain les photons signal et idler (quantifiée par les fonctions de Green). L’exaltation du champ proche n’est significative que pour des cristaux de taille proche de la distance caractéristique de décroissance de l’onde évanescente au voisinage de la surface des structures plasmoniques, de l’ordre de 20 nm. La contrepartie de l’emploi de petits cristaux est leurs non-linéarité effective, qui décroît en fonction du volume au carré. Une étude complémentaire est nécessaire pour trouver la taille du cristal conduisant au meilleur compromis entre exaltation du champ, couplage optimal en champ lointain, et faiblesse de la non-linéarité du cristal isolé.

Remarquons de plus que la configuration doublement résonante dans les structures Al130-KTP-Al130, évaluée comme étant optimale lors du dimensionnement des

antennes d'aluminium, est environ deux fois moins efficace qu'une configuration Au110-KTP-Au110! Cette structure ne présente pourtant pas de résonance à l'excitation car l'or a de fortes transitions interbandes à 425 nm, comme nous l'avons vu en partie 2.3.1. La figure 3.9 montre les spectres d'absorption des deux structures calculés numériquement. La finesse de la résonance vers  $\lambda = 850$  nm est un peu plus fine dans le cas de la structure hybride en or que pour celle en aluminium, ce qui pourrait expliquer en partie le fort caractère non-linéaire de Au110-KTP-Au110. Nous pouvons aussi invoquer les pertes non radiatives à 850 nm, très forte dans l'aluminium ( $\text{Im}(\epsilon_r) \simeq 40$ ) par rapport à celle de dans l'or ( $\text{Im}(\epsilon_r) \simeq 2$ ), comme constaté dans la figure 2.7. Ces deux raisons inciteraient à utiliser l'argent pour la finesse des résonances plasmoniques (voir figures 1.3 et 2.8) et la faiblesse des pertes joules dans le volume, liées à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (voir figure 2.7). Comme cela a déjà été évoqué, l'emploi de ce métal nécessite une passivation de surface pour éviter qu'il ne s'oxyde en  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; expérimentalement, cela a déjà été réalisé à l'aide de graphène [84].

Au vu des facteurs d'exaltation prédit dans ce travail, la réalisation de nano-sources de paires de photons à partir de cristaux non-linéaires fortement couplés à des nano structures plasmoniques est prometteuse. Plusieurs autres pistes peuvent être explorées afin d'améliorer encore le nombre de paires détectées, par exemple :

- l'emploi d'antennes en argent plutôt que d'aluminium ou d'or, pour leurs résonances très fines
- le remplacement du KTP par de la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ , noté BFO), de non-linéarité  $\sim 800 \text{ pm/V} \gg \chi_{333}^{(2),KTP}$  [85]
- l'utilisation de boîtes quantiques, usuellement de taille  $\sim 10$  nm [86], à la place des cristaux non-linéaires. Cette démarche fait l'objet de [67, 68, 69].

### 3.4 Ouverture vers de futurs travaux sur l'intrication

Comme précisé dans l'introduction du chapitre 3, d'autres critères sont à respecter si l'on veut construire des nano-sources intégrées de paires de photons. Nous avons en particulier mentionné la possibilité d'intriquer le signal et l'idler, c'est-à-dire de créer une paire de photons dans un état tel que la nature du signal soit corrélée à celle de l'idler.

Illustrons ce phénomène sur l'exemple de l'intrication en polarisation. Un photon seul peut avoir une polarisation horizontale (l'état correspondant est noté  $|H\rangle$ ), une polarisation verticale  $|V\rangle$ , ou une superposition des deux état  $a|H\rangle + b|V\rangle$  (avec la condition  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ ,  $a \neq 0$ ,  $b \neq 0$ ). Si l'on considère maintenant deux photons (indiqué  $i$  pour idler et  $s$  pour signal), nous pouvons faire de même et dénombrer tout les états  $|\psi\rangle$  possibles : en toute généralité, il est possible de les écrire sous la forme

$$|\psi\rangle = a|H_i, H_s\rangle + b|H_i, V_s\rangle + c|V_i, H_s\rangle + d|V_i, V_s\rangle, \quad |a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2 = 1 \quad (3.54)$$

Le cas particulier  $b = c = 0$  et  $a \neq 0, d \neq 0$  est particulièrement intéressant, car l'état du système s'écrit alors  $|\psi\rangle = a|H_i, H_s\rangle + d|V_i, V_s\rangle$ . Cela implique que lors d'une mesure de la polarisation du photon signal, le résultat ( $H$  ou  $V$  par exemple) permet

alors de connaître l'état du photon idler. Il est possible de montrer que cette propriété est préservée si l'on réalise la mesure dans une base différente que  $(|H\rangle, |V\rangle)$ .

**(I)** Il faut s'assurer que les photons générées lors du processus de SPDC sont identiquement polarisés ( $xx$  ou  $yy$  mais pas  $xy$  ni  $yx$ ), étant données les couplages entre les champs de pompe, signal et harmoniques imposés par les conditions

$$\mathbf{P}_{\omega_p}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_s} E_{\ell,\omega_i} \mathbf{u}_j \quad (3.55)$$

$$\mathbf{P}_{\omega_s}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_i}^* E_{\ell,\omega_p} \mathbf{u}_j \quad (3.56)$$

$$\mathbf{P}_{\omega_i}^{\text{NL}} = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_{k,\omega_p} E_{\ell,\omega_s}^* \mathbf{u}_j \quad (3.57)$$

Lors du stage de Thomas Le Néel, nous avons commencé à caractériser les configurations vérifiant

$$\mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_i = \alpha_s = 0 \text{ ou } 90) \gg \mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_i = 0, \alpha_s = 90), \mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_i = 90, \alpha_s = 0). \quad (3.58)$$

dans un cristal massif et dans des nanocristaux de KTP en jouant sur les angles d'Euler définissant l'orientation cristalline.

**(II)** Nous voulons ensuite simuler une expérience pour évaluer si les inégalités de Bell sont violées. Pour expliquer sommairement le concept de cette expérience, réalisée expérimentalement par Aspect *et al* [87], considérons une source émettant un photon signal et un photon idler, chacun étant collecté sur une ligne distincte. Chaque ligne de collection comporte un cube séparateur, afin de mesurer la polarisation des photons, et une lame demi-onde, afin de mesurer les polarisations du signal et de l'idler dans des bases indépendantes. Appelons  $(\mathbf{x}_s, \mathbf{y}_s)$  la base de mesure de la polarisation du signal, et  $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)$  la base de mesure de la polarisation de l'idler. À chaque coïncidence entre une détection sur la ligne de collection signal et sur la ligne de collection idler, quatre types d'événements sont possibles :

1. le signal est détecté avec une polarisation  $\mathbf{x}_s$ . Définissons  $A$  et  $A'$  deux variables aléatoires dont les valeurs sont choisies comme :  $A = 1$   $A' = -1$  dans cette configuration.
2. l'événement contraire est défini comme la détection du signal avec une polarisation  $\mathbf{y}_s$ . Les deux variables aléatoires ont alors comme valeur  $A = -1$  et  $A' = 1$ .
3. l'idler est détecté avec une polarisation  $\mathbf{x}_i$ . Définissons  $B$  et  $B'$  deux variables aléatoires dont les valeurs sont choisies comme :  $B = 1$   $B' = -1$  dans cette configuration.
4. l'événement contraire est défini comme la détection de l'idler avec une polarisation  $\mathbf{y}_i$ . Les deux variables aléatoires ont alors comme valeur  $B = -1$  et  $B' = 1$ .

Définissons la quantité

$$S = \mathbb{E} \{AB\} + \mathbb{E} \{AB'\} + \mathbb{E} \{A'B'\} - \mathbb{E} \{A'B\}$$

où  $\mathbb{E} \{\cdot\}$  est l'espérance de la mesure. Il peut être montré [87] que d'un point de vue classique,  $-2 \leq S \leq 2$ . Cependant, si les photons sont intriqués,  $S > 2$ .

Le protocole, en cours d'implémentation, consiste à évaluer le nombre de corrélations  $\mathcal{N}_{\text{corr}}(\alpha_i, \alpha_s)$  pour  $\alpha_i = 0, \alpha_i = 90$  et  $\alpha_s = \alpha, \alpha_s = 90 + \alpha$ , où  $\alpha$  est un tilt de la base dans laquelle est mesurée la polarisation du signal. Pour implémenter ce tilt, il suffit d'ajouter une lame demi-onde dont un des axes neutres est incliné de  $\alpha/2$  par rapport à l'axe  $x$  sur la ligne de collection du signal.

Montrons le lien entre les  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$  et  $A, A', B$  et  $B'$  : Appelons  $X_s, Y_s, X_i$  et  $Y_i$  les variables aléatoires booléennes (ne prenant que les valeurs 0 et 1) associées aux mesures possibles de polarisation du signal et de l'idler dans leurs bases respectives. Ces variables sont liées à  $A, A', B$  et  $B'$  :

$$X_s = \frac{A+1}{2} \qquad Y_s = \frac{A'+1}{2} \qquad (3.59)$$

$$X_i = \frac{B+1}{2} \qquad Y_i = \frac{B'+1}{2} \qquad (3.60)$$

Remarquons d'une part que

$$\mathbb{E} \{X_s X_i\} = \frac{\mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha)}{\mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha + 90) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha + 90)} \qquad (3.61)$$

et d'autre part que

$$\begin{aligned} \mathbb{E} \{X_s X_i\} &= \mathbb{E} \left\{ \frac{A+1}{2} \frac{B+1}{2} \right\} \\ &= \frac{1}{4} \left[ \mathbb{E} \{AB\} + \underbrace{\mathbb{E} \{A\} + \mathbb{E} \{B\}}_0 + 1 \right] \\ &= \frac{\mathbb{E} \{AB\} + 1}{4} \end{aligned} \qquad (3.62)$$

ce qui est équivalent à dire que

$$\mathbb{E} \{AB\} = 4(\mathbb{E} \{X_i X_s\} - 1) \qquad (3.63)$$

Des calculs similaires permettent d'explicitier  $\mathbb{E} \{A'B\}$ ,  $\mathbb{E} \{AB'\}$  et  $\mathbb{E} \{A'B'\}$  en fonction des  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$ .  $S$  a pour expression

$$S = 4 \frac{\mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha + 90) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha + 90) - \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha)}{\mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(0, \alpha + 90) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha + 90) + \mathcal{N}_{\text{corr}}(90, \alpha)} - 2 \qquad (3.64)$$

Comme détaillé dans les parties 3.2 et 3.3, nous sommes en mesure de calculer  $\mathcal{N}_{\text{corr}}$  à partir de simulations numériques. L'évaluation de  $S$  est, en l'état actuel, en voie d'être développée. Cela permettrait de prédire quelle structure hybride a le potentiel le plus intéressant pour générer des paires de photons avec un fort degré d'intrication.

## Résumé

Nous avons mené une approche théorique de la génération de paires de photon par SPDC à l'échelle nanométrique afin de prédire quantitativement le nombre de corrélations générées par des structures composées d'un cristal non-linéaire couplé à des antennes doublement résonantes. Le modèle développé est novateur par son caractère mixte, alliant formalisme quantique et simulation numérique de quantités classiques — champ proche à la fréquence d'excitation, et fonctions de Green aux fréquences des champs signal et idler. Afin d'obtenir une évaluation réaliste de ces quantités, nous avons utilisé le modèle numérique détaillé au chapitre 1.

Nous avons mis en évidence le rôle clé qu'ont les résonances plasmoniques sur l'exaltation du champ proche et du couplage en champ lointain, en montrant qu'elles modifient la réponse spectrale dans les structures nanométriques malgré l'absence de condition d'accord de phase. La géométrie présentant le plus fort taux de création de paires de photons est identique à celle conduisant à la plus forte SHG, vue lors du chapitre 2. Dans cette configuration, nous avons vu que la génération de paires de photon est possible à l'échelle d'une nanoparticule. Nous conjecturons que la résonance d'une structure hybride à l'excitation entraîne une augmentation du nombre de corrélations jusqu'à trois ordres de grandeurs par comparaison avec la configuration où le cristal est isolé. Nous avons ainsi mis en évidence le très fort potentiel des structures hybrides en tant que nano-sources de paires de photons à température ambiante, et la possibilité de construire des sources à deux photons compactes.

Enfin, nous avons décrit un protocole d'évaluation du caractère intriqué des photons générés par SPDC.



# Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous avons abordé plusieurs aspects de la réponse optique de nanoparticules de formes et de compositions diverses. Le point commun entre les différents projets abordés est le modèle numérique, très modulable, qui a été développé afin de simuler de façon réaliste différents phénomènes optiques.

Nous avons dans un premier temps caractérisé la réponse linéaire d'antennes métalliques dont les modes propres optiques —les modes plasmoniques— n'ont pas d'expression analytique. Nous avons évalué leur spectre d'absorption afin de mettre en évidence la présence de modes plasmoniques. Ensuite, nous avons mené une étude de la réponse en cathodoluminescence d'antenne plasmonique en forme de disques.

Dans une seconde partie, j'ai présenté une version de l'outil numérique permettant de modéliser le processus de doublage de fréquence dans les métaux et les diélectriques. Nous avons montré que la SHG dans les structures en aluminium est principalement générée par des sources en surface du métal. Nous avons ensuite mis en évidence les critères pertinents (composition, longueur) afin d'optimiser la réponse non-linéaire d'une particule métallique seule. Cette étude nous a permis d'exhiber une géométrie d'antenne optimale pour générer de la SHG, car présentant une résonance plasmonique à la fréquence fondamentale et à la fréquence harmonique. Enfin, nous avons couplé deux antennes plasmoniques avec un cristal non-linéaire afin de créer et d'étudier les propriétés d'une structure qui combine exaltation du champ proche dans le cristal, fort couplage à l'excitation et forte émission à l'harmonique. L'exaltation de la SHG a été prédite sur plusieurs ordres de grandeur, et expérimentalement observée par notre équipe.

Dans la troisième et dernière partie de cette thèse est décrite la modélisation de la création de paires de photons par des nanostructures plasmoniques hybrides. À cet effet, nous avons développé une expression théorique du nombre de corrélations de détections entre photons générée par SPDC au sein d'un nanocristal de KTP fortement couplé à des antennes résonantes. La particularité de cette approche est que l'évaluation du taux de génération de paires ne nécessite que la modélisation de propriétés linéaires classiques des particules étudiées. Ces simulations nous amènent à prédire que l'effet du couplage d'un cristal non-linéaire avec des structures plasmoniques permet une exaltation jusqu'à trois ordres de grandeur du processus de SPDC. Un protocole, en cours de développement, a alors été proposé pour évaluer le degré d'intrication en polarisation des photons issus de la SPDC.



# Bibliographie

- [1] IH MALITSON et MJ DODGE : Refractive-index and birefringence of synthetic sapphire. In *Journal Of The Optical Society Of America*, volume 62, pages 1405–1405. AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNY-SIDE BLVD, WOODBURY, NY 11797-2999, 1972.
- [2] Edward D PALIK : Handbook of optical constants of solids (academic, orlando, 1985). *Academic Press*, 1:290–295, 1985.
- [3] Michael G COTTAM et David R TILLEY : *Introduction to surface and superlattice excitations*. CRC Press, 2004.
- [4] Aurélien DREZET, F PRZYBILLA, E LAUX, O MAHBOUB, C GENET, TW EBBESEN, JS BOUILLARD, A ZAYATS, IS SPEVAK, AV ZAYATS *et al.* : Opening the light extraction cone of high index substrates with plasmonic gratings : Light emitting diode applications. *Applied physics letters*, 95(2):021101, 2009.
- [5] Craig F BOHREN et Donald R HUFFMAN : *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [6] Kerry J VAHALA : Optical microcavities. *nature*, 424(6950):839, 2003.
- [7] Lukas NOVOTNY et Bert HECHT : *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [8] Gilles NOGUES, Quentin MEROTTO, Guillaume BACHELIER, Eun HYE LEE et Jin DONG SONG : Fabrication and tuning of plasmonic optical nanoantennas around droplet epitaxy quantum dots by cathodoluminescence. *Applied Physics Letters*, 102(23):231112, 2013.
- [9] Ruben ESTEBAN, TV TEPERIK et Jean-Jacques GREFFET : Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances. *Physical review letters*, 104(2):026802, 2010.
- [10] Mathieu JEANNIN, Névine ROCHAT, Kuntheak KHENG et Gilles NOGUES : Cathodoluminescence spectroscopy of plasmonic patch antennas : towards lower order and higher energies. *Optics express*, 25(5):5488–5500, 2017.
- [11] Mathieu Emmanuel JEANNIN : *Control of the emission properties of semiconducting nanowire quantum dots using plasmonic nanoantennas*. Theses, Université Grenoble Alpes, octobre 2016.
- [12] FJ García DE ABAJO : Optical excitations in electron microscopy. *Reviews of modern physics*, 82(1):209, 2010.
- [13] Aleksandar D RAKIĆ, Aleksandra B DJURIŠIĆ, Jovan M ELAZAR et Marian L MAJEWSKI : Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics*, 37(22):5271–5283, 1998.

- [14] Robert FILTER, Jing QI, Carsten ROCKSTUHL, Falk LEDERER *et al.* : Circular optical nanoantennas : an analytical theory. *Physical Review B*, 85(12):125429, 2012.
- [15] Peter B JOHNSON et R-W CHRISTY : Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972.
- [16] Walter KOECHNER : *Solid-state laser engineering*, volume 1. Springer, 2013.
- [17] Bo ZHOU, Bingyang SHI, Dayong JIN et Xiaogang LIU : Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. *Nature nanotechnology*, 10(11):924, 2015.
- [18] Tobias HANKE, Günther KRAUSS, Daniel TRÄUTLEIN, Barbara WILD, Rudolf BRATSCHITSCH et Alfred LEITENSTORFER : Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses. *Physical review letters*, 103(25):257404, 2009.
- [19] Bernd METZGER, Mario HENTSCHEL, Markus LIPPITZ et Harald GIESSEN : Third-harmonic spectroscopy and modeling of the nonlinear response of plasmonic nanoantennas. *Optics letters*, 37(22):4741–4743, 2012.
- [20] Heykel AOUBANI, Miguel NAVARRO-CIA, Mohsen RAHMANI, Themistoklis PH SIDIROPOULOS, Minghui HONG, Rupert F OULTON et Stefan A MAIER : Multi-resonant broadband optical antennas as efficient tunable nanosources of second harmonic light. *Nano letters*, 12(9):4997–5002, 2012.
- [21] Pavel GINZBURG, Alexey KRASAVIN, Yannick SONNEFRAUD, Antony MURPHY, Robert J POLLARD, Stefan A MAIER et Anatoly V ZAYATS : Nonlinearly coupled localized plasmon resonances : Resonant second-harmonic generation. *Physical Review B*, 86(8):085422, 2012.
- [22] Mario HENTSCHEL, Tobias UTIKAL, Harald GIESSEN et Markus LIPPITZ : Quantitative modeling of the third harmonic emission spectrum of plasmonic nanoantennas. *Nano letters*, 12(7):3778–3782, 2012.
- [23] Cecilia NOGUEZ : Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10):3806–3819, 2007.
- [24] Paolo BIAGIONI, Jer-Shing HUANG et Bert HECHT : Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics*, 75(2):024402, 2012.
- [25] Lukas NOVOTNY et Niek VAN HULST : Antennas for light. *Nature photonics*, 5(2):83, 2011.
- [26] Stefan A MAIER et Harry A ATWATER : Plasmonics : Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of applied physics*, 98(1):10, 2005.
- [27] DA KLEINMAN : Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6):1977, 1962.
- [28] B BOULANGER, JP FEVE, G MARNIER et B MENAERT : Methodology for optical studies of nonlinear crystals : application to the isomorph family  $\text{ktio}_4$ ,  $\text{ktio}_2\text{so}_4$ ,  $\text{rbtio}_2\text{so}_4$ , and  $\text{cstio}_2\text{so}_4$ . *Pure and Applied Optics : Journal of the European Optical Society Part A*, 7(2):239, 1998.

- [29] JE SIPE, VCY SO, M FUKUI et GI STEGEMAN : Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces. *Physical Review B*, 21(10):4389, 1980.
- [30] Nicolaas BLOEMBERGEN, Richard K CHANG, SS JHA et CH LEE : Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Physical Review*, 174(3):813, 1968.
- [31] Joseph RUDNICK et EA STERN : Second-harmonic radiation from metal surfaces. *Physical Review B*, 4(12):4274, 1971.
- [32] Guillaume BACHELIER, Jérémy BUTET, Isabelle RUSSIER-ANTOINE, Christian JONIN, Emmanuel BENICHOU et P-F BREVET : Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles : Local surface and non-local bulk contributions. *Physical Review B*, 82(23):235403, 2010.
- [33] JE SIPE, Victor MIZRAHI et George I STEGEMAN : Fundamental difficulty in the use of second-harmonic generation as a strictly surface probe. *Physical Review B*, 35(17):9091, 1987.
- [34] Charles W TEPLIN et Charles T ROGERS : Experimental example of isotropic surface second-harmonic generation : dc-sputtered air-exposed aluminum thin films. *Physical Review B*, 65(24):245408, 2002.
- [35] Jerry Icban DADAP, Jie SHAN, Kenneth B EISENTHAL et Tony F HEINZ : Second-harmonic rayleigh scattering from a sphere of centrosymmetric material. *Physical Review Letters*, 83(20):4045, 1999.
- [36] Guillaume BACHELIER, Isabelle RUSSIER-ANTOINE, Emmanuel BENICHOU, Christian JONIN et Pierre-François BREVET : Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles. *JOSA B*, 25(6):955–960, 2008.
- [37] J BUTET, G BACHELIER, I RUSSIER-ANTOINE, Ch JONIN, E BENICHOU et P-F BREVET : Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles. *Physical review letters*, 105(7):077401, 2010.
- [38] Maëliß ETHIS DE CORNY, Nicolas CHAUVET, Guillaume LAURENT, Mathieu JEANNIN, Logi OLGEIRSSON, Aurélien DREZET, Serge HUANT, Géraldine DANTELLE, Gilles NOGUES et Guillaume BACHELIER : Wave-mixing origin and optimization in single and compact aluminum nanoantennas. *ACS photonics*, 3(10):1840–1846, 2016.
- [39] Michele CELEBRANO, Xiaofei WU, Milena BASELLI, Swen GROSSMANN, Paolo BIAGIONI, Andrea LOCATELLI, Costantino DE ANGELIS, Giulio CERULLO, Roberto OSELLAME, Bert HECHT *et al.* : Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation. *Nature nanotechnology*, 10(5):412, 2015.
- [40] Krishnan THYAGARAJAN, Simon RIVIER, Andrea LOVERA et Olivier JF MARTIN : Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae. *Optics express*, 20(12):12860–12865, 2012.
- [41] William J ALFORD et Arlee V SMITH : Wavelength variation of the second-order nonlinear coefficients of knbo 3, ktiopo 4, ktioaso 4, linbo 3, liio 3,  $\beta$ -bab 2 o 4, kh 2 po 4, and lib 3 o 5 crystals : a test of miller wavelength scaling. *JOSA B*, 18(4):524–533, 2001.

- [42] Michael V PACK, Darrell J ARMSTRONG et Arlee V SMITH : Measurement of the  $\chi$  (2) tensors of ktiopo 4, ktioaso 4, rbtiopo 4, and rbtioaso 4 crystals. *Applied optics*, 43(16):3319–3323, 2004.
- [43] B BOULANGER, JP FÈVE, G MARNIER, C BONNIN, P VILLEVAL et JJ ZONDY : Absolute measurement of quadratic nonlinearities from phase-matched second-harmonic generation in a single ktp crystal cut as a sphere. *JOSA B*, 14(6):1380–1386, 1997.
- [44] Véronique LE FLOC'H, Sophie BRASSELET, Jean-François ROCH et Joseph ZYSS : Monitoring of orientation in molecular ensembles by polarization sensitive nonlinear microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(45):12403–12410, 2003.
- [45] Loc LE XUAN, Chunyuan ZHOU, Abdallah SLABLAB, Dominique CHAUVAT, Cédric TARD, Sandrine PERRUCHAS, Thierry GACOIN, Philippe VILLEVAL et Jean-François ROCH : Photostable second-harmonic generation from a single ktiopo4 nanocrystal for nonlinear microscopy. *Small*, 4(9):1332–1336, 2008.
- [46] Jian-Wei PAN, Zeng-Bing CHEN, Chao-Yang LU, Harald WEINFURTER, Anton ZEILINGER et Marek ŻUKOWSKI : Multiphoton entanglement and interferometry. *Reviews of Modern Physics*, 84(2):777, 2012.
- [47] K BOONE, J-P BOURGOIN, E MEYER-SCOTT, K HESHAMI, T JENNEWEIN et C SIMON : Entanglement over global distances via quantum repeaters with satellite links. *Physical Review A*, 91(5):052325, 2015.
- [48] Adeline ORIEUX, Marijn AM VERSTEEGH, Klaus D JÖNS et Sara DUCCI : Semiconductor devices for entangled photon pair generation : a review. *Reports on Progress in Physics*, 80(7):076001, 2017.
- [49] N AKOPIAN, NH LINDNER, E POEM, Y BERLATZKY, J AVRON, D GERSHONI, BD GERARDOT et PM PETROFF : Entangled photon pairs from semiconductor quantum dots. *Physical review letters*, 96(13):130501, 2006.
- [50] Harishankar JAYAKUMAR, Ana PREDOJEVIĆ, Tobias HUBER, Thomas KAUTEN, Glenn S SOLOMON et Gregor WEIHS : Deterministic photon pairs and coherent optical control of a single quantum dot. *Physical review letters*, 110(13):135505, 2013.
- [51] Takashi KURODA, Takaaki MANO, Neul HA, Hideaki NAKAJIMA, Hidekazu KUMANO, Bernhard URBASZEK, Masafumi JO, Marco ABBARCHI, Yoshiki SAKUMA, Kazuaki SAKODA *et al.* : Symmetric quantum dots as efficient sources of highly entangled photons : Violation of bell's inequality without spectral and temporal filtering. *Physical Review B*, 88(4):041306, 2013.
- [52] Marijn AM VERSTEEGH, Michael E REIMER, Klaus D JÖNS, Dan DALACU, Philip J POOLE, Angelo GULINATTI, Andrea GIUDICE et Val ZWILLER : Observation of strongly entangled photon pairs from a nanowire quantum dot. *Nature communications*, 5:5298, 2014.
- [53] Klaus D JÖNS, Lucas SCHWEICKERT, Marijn AM VERSTEEGH, Dan DALACU, Philip J POOLE, Angelo GULINATTI, Andrea GIUDICE, Val ZWILLER et Michael E REIMER : Bright nanoscale source of deterministic entangled photon pairs violating bell's inequality. *Scientific reports*, 7(1):1700, 2017.

- [54] Adrien DOUSSE, Jan SUFFCZYŃSKI, Alexios BEVERATOS, Olivier KREBS, Aristide LEMAÎTRE, Isabelle SAGNES, Jacqueline BLOCH, Paul VOISIN et Pascale SENELLART : Ultrabright source of entangled photon pairs. *Nature*, 466(7303):217, 2010.
- [55] Rinaldo TROTTA, Johannes S WILDMANN, Eugenio ZALLO, Oliver G SCHMIDT et Armando RASTELLI : Highly entangled photons from hybrid piezoelectric-semiconductor quantum dot devices. *Nano letters*, 14(6):3439–3444, 2014.
- [56] Jiaxiang ZHANG, Eugenio ZALLO, Bianca HÖFER, Yan CHEN, Robert KEIL, Michael ZOPF, Stefan BÖTTNER, Fei DING et Oliver G SCHMIDT : Electric-field-induced energy tuning of on-demand entangled-photon emission from self-assembled quantum dots. *Nano letters*, 17(1):501–507, 2016.
- [57] Yan CHEN, Jiaxiang ZHANG, Michael ZOPF, Kyubong JUNG, Yang ZHANG, Robert KEIL, Fei DING et Oliver G SCHMIDT : Wavelength-tunable entangled photons from silicon-integrated iii–v quantum dots. *Nature communications*, 7:10387, 2016.
- [58] R HAFENBRAK, SM ULRICH, P MICHLER, L WANG, A RASTELLI et OG SCHMIDT : Triggered polarization-entangled photon pairs from a single quantum dot up to 30 k. *New Journal of Physics*, 9(9):315, 2007.
- [59] Jiaxiang ZHANG, Johannes S WILDMANN, Fei DING, Rinaldo TROTTA, Yongheng HUO, Eugenio ZALLO, Daniel HUBER, Armando RASTELLI et Oliver G SCHMIDT : High yield and ultrafast sources of electrically triggered entangled-photon pairs based on strain-tunable quantum dots. *Nature communications*, 6:10067, 2015.
- [60] Markus MÜLLER, Samir BOUNOUAR, Klaus D JÖNS, M GLÄSSL et P MICHLER : On-demand generation of indistinguishable polarization-entangled photon pairs. *Nature Photonics*, 8(3):224, 2014.
- [61] Daniel HUBER, Marcus REINDL, Yongheng HUO, Huiying HUANG, Johannes S WILDMANN, Oliver G SCHMIDT, Armando RASTELLI et Rinaldo TROTTA : Highly indistinguishable and strongly entangled photons from symmetric gaas quantum dots. *Nature communications*, 8:15506, 2017.
- [62] Chong-Ki HONG, Zhe-Yu OU et Leonard MANDEL : Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference. *Physical review letters*, 59(18):2044, 1987.
- [63] Jian-Wei PAN, Dik BOUWMEESTER, Harald WEINFURTER et Anton ZEILINGER : Experimental entanglement swapping : entangling photons that never interacted. *Physical Review Letters*, 80(18):3891, 1998.
- [64] Marissa GIUSTINA, Marijn AM VERSTEEGH, Sören WENGEROWSKY, Johannes HANDSTEINER, Armin HOCHRAINER, Kevin PHELAN, Fabian STEINLECHNER, Johannes KOFLER, Jan-Åke LARSSON, Carlos ABELLÁN *et al.* : Significant-loop-hole-free test of bell’s theorem with entangled photons. *Physical review letters*, 115(25):250401, 2015.
- [65] Lynden K SHALM, Evan MEYER-SCOTT, Bradley G CHRISTENSEN, Peter BIEHORST, Michael A WAYNE, Martin J STEVENS, Thomas GERRITS, Scott

- GLANCY, Deny R HAMEL, Michael S ALLMAN *et al.* : Strong loophole-free test of local realism. *Physical review letters*, 115(25):250402, 2015.
- [66] Markus OBERPARLEITER et Harald WEINFURTER : Cavity-enhanced generation of polarization-entangled photon pairs. *Optics communications*, 183(1-4):133–137, 2000.
- [67] Alexander N PODDUBNY, Pavel GINZBURG, Pavel A BELOV, Anatoly V ZAYATS et Yuri S KIVSHAR : Tailoring and enhancing spontaneous two-photon emission using resonant plasmonic nanostructures. *Physical Review A*, 86(3):033826, 2012.
- [68] Alexander N PODDUBNY, Ivan V IORSH et Andrey A SUKHORUKOV : Generation of photon-plasmon quantum states in nonlinear hyperbolic metamaterials. *Physical review letters*, 117(12):123901, 2016.
- [69] Amir NEVET, Nikolai BERKOVITCH, Alex HAYAT, Pavel GINZBURG, Shai GINZACH, Ofir SORIAS et Meir ORENSTEIN : Plasmonic nanoantennas for broadband enhancement of two-photon emission from semiconductors. *Nano letters*, 10(5):1848–1852, 2010.
- [70] Ivan S MAKSYMOW, Andrey E MIROSHNICHENKO et Yuri S KIVSHAR : Plasmonic nanoantennas for efficient control of polarization-entangled photon pairs. *Physical Review A*, 86(1):011801, 2012.
- [71] Florian MARQUARDT : Efficient on-chip source of microwave photon pairs in superconducting circuit qed. *Physical Review B*, 76(20):205416, 2007.
- [72] K MOON et SM GIRVIN : Theory of microwave parametric down-conversion and squeezing using circuit qed. *Physical review letters*, 95(14):140504, 2005.
- [73] Jiamin HOU, Karolina SŁOWIK, Falk LEDERER et Carsten ROCKSTUHL : Dissipation-driven entanglement between qubits mediated by plasmonic nanoantennas. *Physical Review B*, 89(23):235413, 2014.
- [74] Jakob STRAUBEL, Rafał SARNIAK, Carsten ROCKSTUHL et Karolina SŁOWIK : Entangled light from bimodal optical nanoantennas. *Physical Review B*, 95(8):085421, 2017.
- [75] Z VERNON et JE SIPE : Spontaneous four-wave mixing in lossy microring resonators. *Physical Review A*, 91(5):053802, 2015.
- [76] Alexander LING, Antia LAMAS-LINARES et Christian KURTSIEFER : Absolute emission rates of spontaneous parametric down-conversion into single transverse gaussian modes. *Physical Review A*, 77(4):043834, 2008.
- [77] CK HONG et L MANDEL : Theory of parametric frequency down conversion of light. *Physical Review A*, 31(4):2409, 1985.
- [78] Enrico BRAMBILLA, A GATTI, M BACHE et LA LUGIATO : Simultaneous near-field and far-field spatial quantum correlations in the high-gain regime of parametric down-conversion. *Physical Review A*, 69(2):023802, 2004.
- [79] Morgan W. MITCHELL : Parametric down-conversion from a wave-equation approach : Geometry and absolute brightness. *Phys. Rev. A*, 79:043835, Apr 2009.
- [80] E LANTZ, N TREPS, C FABRE et E BRAMBILLA : Spatial distribution of quantum fluctuations in spontaneous down-conversion in realistic situations. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 29(3):437–444, 2004.

- [81] Roy J GLAUBER : The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, 130(6):2529, 1963.
- [82] Stefan SCHEEL et Dirk-Gunnar WELSCH : Quantum theory of light and noise polarization in nonlinear optics. *Physical review letters*, 96(7):073601, 2006.
- [83] Robert W BOYD : *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [84] Jason C REED, Hai ZHU, Alexander Y ZHU, Chen LI et Ertugrul CUBUKCU : Graphene-enabled silver nanoantenna sensors. *Nano letters*, 12(8):4090–4094, 2012.
- [85] Cédric SCHMIDT, Jérémy RIPTO, Aline ULDRY, Andrii ROGOV, Yannick MUGNIER, Ronan LE DANTEC, Jean-Pierre WOLF et Luigi BONACINA : Multi-order investigation of the nonlinear susceptibility tensors of individual nanoparticles. *Scientific reports*, 6:25415, 2016.
- [86] A Paul ALIVISATOS : Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science*, 271(5251):933–937, 1996.
- [87] Alain ASPECT, Jean DALIBARD et Gérard ROGER : Experimental test of bell's inequalities using time-varying analyzers. *Physical review letters*, 49(25):1804, 1982.



# Résumé

La nanophotonique non-linéaire offre une opportunité unique pour ouvrir de nouvelles voies vers des applications dans les détecteurs, les ordinateurs et la cryptographie quantique. Cependant, la faiblesse intrinsèque de la réponse non-linéaire des milieux de taille inférieure au micromètres limite fortement l'efficacité des sources optique à cette échelle. Combiner l'exaltation du champ électromagnétique dans les métaux (appelée résonance plasmonique) et l'efficacité non-linéaire de nanocristaux non-centrosymétriques apparait extrêmement souhaitable et constitue le cœur de ce projet.

Dans ce cadre, le travail présenté dans cette thèse consiste en une approche numérique quantitatives des processus linéaires et non-linéaires (génération de second harmonique et de paires de photons) mis en jeu dans les nanostructures hybrides afin de pouvoir « accorder » les résonances plasmoniques et optimiser le couplage lumière-matière. L'étude menée prédit une exaltation par plusieurs ordres de grandeur des processus non linéaires modélisés au sein de particules composites.

# Abstract

Nonlinear nanophotonics offers a unique opportunity to open new path toward a wide range of practical applications in sensors, quantum computers, cryptography devices. The main challenge is to enhance nonlinear response of nanosized particles in order to integrate them in optical components. On this purpose, we want to combine the electromagnetic field enhancement in metals (due to a phenomenon called plasmonic resonances) with non linear efficiency of non centrosymmetric nanocrystals.

In this thesis, we present a numerical approach for simulating linear and non linear optical processes (second harmonic generation and spontaneous numerical down conversion) in hybrid nanostructures in order to « tune » plasmonic resonances and optimize light/matter coupling. The study predicts an enhancement by several orders of magnitude of the non linear phenomena modeled in composite nano particles.