HAL
open science

De la génération de somme de fréquence à la fluorescence paramétrique dans des nanostructures plasmoniques hybrides

Nicolas Chauvet

To cite this version:

Nicolas Chauvet. De la génération de somme de fréquence à la fluorescence paramétrique dans des nanostructures plasmoniques hybrides. Optique [physics.optics]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY011 . tel-02192091v2

HAL Id: tel-02192091

https://theses.hal.science/tel-02192091v2

Submitted on 6 Sep 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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Nicolas CHAUVET

Thèse dirigée par **Guillaume BACHELIER, Maître de Conférence, Université Grenoble Alpes**,
et codirigée par **Gilles NOGUES, Chargé de Recherche, Institut Néel - CNRS**

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

De la génération de somme de fréquence à la fluorescence paramétrique dans des nanostructures plasmoniques hybrides

Thèse soutenue publiquement le **5 mars 2019**,
devant le jury composé de :

Pr Kuntheak KHENG
Professeur, CEA/PHELIQS – Université Grenoble Alpes, Président

Pr Sophie BRASSELET
Professeur, Institut Fresnel – Université d'Aix-Marseille, Rapporteuse

Pr François MARQUIER
Professeur, Ecole Normale Supérieure de Paris-Saclay – Laboratoire Aimé Cotton d'Orsay, Rapporteur

Pr Pierre-Michel ADAM
Professeur, Institut Charles Delaunay – Université de Technologie de Troyes, Examinateur

Remerciements

Trois années intenses s'achèvent avec la rédaction de ce manuscrit et la soutenance prochaine. Trois années de rencontres, de découvertes, de science et de persévérance qui laisseront des souvenirs mémorables et pour lesquels je suis redevable de tant de personnes.

À Guillaume Bachelier d'abord, mon encadrant qui a su trouver l'équilibre entre la passion, la camaraderie, l'encadrement et la positivité tout au long de cette thèse, un très grand merci pour tout et surtout ton investissement et ta disponibilité. L'opportunité que tu m'as offerte était je pense idéale pour m'épanouir et faire avancer un peu la recherche, à tâtons méticuleux et à force de patience, mais un peu quand même ! En espérant d'autres belles avancées par la suite...

Un grand merci à Gilles Nogues également pour son soutien déterminant et sa patience, notamment pour m'apprendre à utiliser le masqueur et pour nos discussions hebdomadaires qui ont souvent permis de débloquer la situation. Je remercie le LabEx Laboratoire d'Alliances Nanosciences-Énergies du Futur (LANEF) pour le Financement de ma thèse.

Merci beaucoup à Makoto Naruse pour cette collaboration fructueuse qui m'a fait découvrir un nouveau domaine de recherche passionnant, et m'a permis d'aller au Japon et de visiter son laboratoire qui m'accueillera lors de mon post-doc à venir. どうもありがとうございました.

Je souhaite remercier particulièrement Maëliss Ethis de Corny pour avoir été aussi patiente et compréhensive que possible malgré un partage de manip pas toujours simple... Merci à Guillaume Laurent pour ses simulations numériques malgré des indications pas toujours très claires de ma part.

Merci beaucoup à Géraldine Dantelle pour son soutien semaine après semaine, sa bonne humeur et ses solutions mères de KTP parfaitement adaptées. Merci à Thierry Gacoin pour cette collaboration fructueuse sans laquelle le projet n'aurait pas autant avancé.

Je remercie bien sûr Serge Huant, Aurélien Drezet, Cédric Poulain, Jochen Fick et toute l'équipe Nano-Optique et Forces pour le très bon accueil que j'ai reçu et les nombreuses discussions blagueuses comme les sérieuses pendant les repas de midi.

L'Institut Néel a la chance de bénéficier du savoir faire de nombreux ingénieurs et techniciens passionnés et bienveillants. C'est grâce à eux que j'ai pu découvrir autant de nouvelles techniques et achever le projet de cette thèse avec succès, et je tiens à les remercier tous, en particulier l'équipe de Nanofab, Sébastien Pairis, David Jégouso, Simon le Denmat et Sylvain Dumont, sans oublier l'ensemble des pôles et services qui assurent à tous l'accès à des procédés et techniques de très bonne qualité.

Un laboratoire de recherche n'est pas uniquement peuplé de chercheurs et étudiants, mais aussi de secrétaires, ingénieurs informaticiens, magasiniers mais aussi cuisiniers, techniciens de surface, vigiles et personnels de secours. Merci à eux d'avoir permis de mener cette thèse dans de bonnes conditions au quotidien.

Je souhaite aussi remercier les nombreux chercheurs et chercheuses que j'ai côtoyés et avec qui j'ai pu discuter de sciences, mais pas que. Merci à Benoît Boulanger, Patricia Segonds, Cyril Branciard entre autres pour ces discussions scientifiques cordiales, mais aussi à Nedjma Bendiab, Florent Blondelle, Hermann Sellier, Céline Darie et bien d'autres pour avoir donné à ce laboratoire une chaleur humaine que j'ai personnellement beaucoup appréciée.

Je remercie chaleureusement Mathieu Gibert de m'avoir parrainé pendant ma thèse, nos échanges mutuels m'ont beaucoup enseigné sur le milieu de la recherche et ses conseils m'ont permis de relativiser mes déboires de thésard.

Un doctorat n'aurait certainement pas la même saveur sans l'amitié et la jovialité des autres doctorants... Merci à Louis, Juliette, Maëliss, Aline, Guillaume, Airong, Corentin, Alexis, Marco, Gutham, Quanbo, Lotto et bien d'autres pour tous ces bons moments passés ensemble à rigoler et ripailler entre deux randonnées nocturnes à la Bastille.

Un grand merci aussi à tous mes amis d'ici et d'ailleurs pour leur soutien, Romain, Magatte, ou ceux un peu plus loin de Grenoble, Julien, Sélim, Matthieu, Baptiste et tous les Tocards, Lucile, Justine et Louis-Antoine, Claire et Vincent, Agathe, François et Cindy, Maxime, Cécile, Perrine, Sébastien, Adeline, Baptiste, Yoann... mais aussi celles encore plus loin, Jeanne et Léa, pour qui la distance ne change heureusement pas grand chose à notre amitié.

Un merci très spécial à Airong pour tous ces bons moments, sa compréhension et son soutien énergique au quotidien, sans lequel ma thèse n'aurait pas été la même.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement ma famille et particulièrement mes parents pour avoir toujours été à mes côtés et d'avoir apporté leur soutien inconditionnel dans ma voie. Je n'aurais pas pu être aujourd'hui où je suis sans leur éducation et leur bienveillance. Je souhaite dédier en particulier cette thèse à mon père, qui malgré la complexité du sujet a toujours cherché et cherche toujours à comprendre ce que je fais et à m'apporter son aide.

Table des matières

Introduction **1**

1 Optique non-linéaire et plasmonique **5**
1.1 Optique non-linéaire du second ordre . . . 5
1.1.1 Origine de la réponse non-linéaire d'un milieu diélectrique . . . 6
1.1.2 Polarisation linéaire et non-linéaire d'un milieu diélectrique . . . 9
1.1.3 Équation de propagation non-linéaire pour l'ordre 2 . . . 11
1.1.4 Phénomènes non-linéaires étudiés . . . 12
1.1.5 L'échelle nano et ses contraintes . . . 15
1.2 Plasmonique et plasmonique non-linéaire . . . 18
1.2.1 Propriétés optiques des métaux . . . 18
1.2.2 Les nanoparticules et la résonance plasmon de surface localisée . . . 20
1.2.2.1 Approche dipolaire de la réponse diélectrique d'une nanoparticule . . . 21
1.2.2.2 Influence de la forme de la particule . . . 22
1.2.2.3 Influence de la taille : au-delà de l'approximation dipolaire 22
1.2.2.4 Absorption et diffusion par des nanosphères . . . 23
1.2.3 Influence du substrat . . . 24
1.2.4 Non-linéarité en plasmonique . . . 25
1.3 Structures hybrides plasmoniques . . . 28
1.3.1 Structures hybrides : un état des lieux . . . 28
1.3.2 Simulations numériques par éléments finis . . . 31
Conclusion . . . 34

2 Dispositif expérimental **35**
2.1 Motivations et objectifs du montage optique . . . 35
2.2 Implémentation du montage et choix effectués . . . 37
2.2.1 La source laser . . . 37
2.2.2 Focalisation des faisceaux sur l'échantillon et nanopositionnement . 40
2.2.3 Analyse des signaux optiques . . . 42
2.2.3.1 Collection des faisceaux . . . 42
2.2.3.2 Analyse spectroscopique . . . 43
2.2.3.3 Séparation en polarisation . . . 44
2.2.4 Détection des photons . . . 45
2.2.4.1 Les détecteurs . . . 45
2.2.4.2 L'acquisition électronique . . . 46
2.3 Pilotage informatique sous Labview . . . 49

2.3.1 Pilotage de la carte d'acquisition sous Labview 49
2.3.2 Algorithme d'optimisation 51
2.3.3 Interfaces de pilotage global 53
2.3.3.1 Ancienne interface de pilotage à mon arrivée 53
2.3.3.2 Nouvelle interface graphique 55
2.3.3.3 Programme de génération de liste d'actions 58

3 Étude SHG de nano-objets individuels 61
3.1 Étude de nanocristaux de KTP individuels en SHG 61
3.1.1 Motivations du choix du matériau 61
3.1.2 Caractéristiques des cristaux utilisés 63
3.1.3 Observations expérimentales en SHG 65
3.1.3.1 Vérification de la SHG émise par un monocristal de KTP . 65
3.1.3.2 Orientation des nanocristaux 67
3.1.3.3 Influence de la taille des cristaux 70
3.2 Nanoantennes plasmoniques non-linéaires 71
3.2.1 Étude numérique préliminaire 71
3.2.2 Fabrication et caractérisation 75
3.2.3 Mesures expérimentales : de l'origine de la SHG dans des nanoantennes plasmoniques individuelles en aluminium 79
3.2.3.1 Vérification du signal SHG 79
3.2.3.2 Influence des résonances plasmons de surface localisés . . . 80
3.2.3.3 Détermination de l'origine de la SHG émise par les antennes 80
3.2.4 Dégradation de la réponse non-linéaire 82

4 Structures hybrides plasmoniques 87
4.1 Principales prédictions numériques 87
4.1.1 Présentation des paramètres 87
4.1.2 Optimisation numérique des structures hybrides 89
4.2 Protocole de fabrication 90
4.3 Observation et étude en SHG 95
4.3.1 Caractérisation de la SHG 95
4.3.2 Mesures en SHG et statistiques 96
4.3.3 Structure hybride Al-KTP 99
4.3.3.1 Cartographie en excitation 99
4.3.3.2 Origine de la SHG dans l'hybride Al-KTP 101
4.3.4 Structure hybride Au-KTP 103
4.3.4.1 Cartographie en excitation 103
4.3.4.2 Origine de la SHG dans l'hybride Au-KTP 104
4.3.4.3 Spectroscopie SHG 105

5 La SPDC dans des nano-objets individuels 109
5.1 Modèle théorique développé pour la SPDC 109
5.1.1 Limites des modèles existants 109
5.1.2 Formalisme développé 110
5.2 Expériences de SPDC sur des cristaux individuels de KTP 115
5.2.1 Conditions expérimentales 115

5.2.2 Analyse des expériences menées . . . 117
5.2.2.1 Émission du substrat . . . 117
5.2.2.2 Observations du KTP sur verre . . . 120
5.2.2.3 Expériences sur quartz . . . 125
5.2.3 Principaux enseignements tirés des expériences . . . 128
5.3 Principaux résultats numériques . . . 130
Conclusion . . . 133

6 Prise de décision et photons intriqués 135
6.1 Théorie des jeux et situation considérée . . . 135
6.1.1 Théorie des jeux et prise de décision . . . 136
6.1.2 Le bandit-manchot à 1 joueur et n bras . . . 137
6.1.3 Joueur 2 a rejoint la partie . . . 139
6.1.4 Études précédentes et réalisation photonique . . . 142
6.1.5 Intrication quantique : une brève introduction . . . 143
6.1.5.1 Photon et état quantique . . . 143
6.1.5.2 Paradoxe EPR et état intriqué . . . 144
6.2 Source de photons intriqués . . . 145
6.2.1 Génération de paires de photons intriqués avec une source macroscopique . . . 145
6.2.2 Le bandit-manchot photonique . . . 149
6.2.3 Nouvelle technique de détection . . . 150
6.3 Résultats expérimentaux . . . 155
6.3.1 Protocole expérimental et grandeurs utilisées . . . 155
6.3.2 1 joueur : photons polarisés linéairement . . . 157
6.3.3 2 joueurs : paires de photons polarisés linéairement . . . 158
6.3.4 2 joueurs : paires de photons intriqués en polarisation . . . 161
6.3.5 Alignement des bases de mesure . . . 164
6.3.6 Discussion . . . 166

Conclusion 169

Introduction

La lumière et les effets optiques sont nos principaux moyens d'interactions à longue portée avec le monde qui nous entoure. Grâce à eux nous pouvons estimer des distances, des températures ou reconnaître des obstacles, mais aussi communiquer, observer l'infiniment petit et l'infiniment grand ou encore remonter aux origines de l'univers. Les théories et les évolutions technologiques apportées tout au long de l'Histoire font aujourd'hui de l'optique la pierre angulaire de nombreux domaines d'observation et d'interaction avec notre environnement.

Dans la lignée de ces développements, il y a maintenant plus d'un demi-siècle que les premiers faisceaux laser ont été mis au point [1] et ont lancé un ensemble de nouvelles technologies à la base du monde moderne basé sur l'information. L'optique non-linéaire en fait partie : elle décrit des phénomènes qui apparaissent à forte intensité de champ électromagnétique dans les matériaux macroscopiques, et font intervenir des termes non proportionnels à l'amplitude du champ incident, voire à des fréquences différentes [2]. Formulée et observée presque simultanément avec les premiers laser et maser, elle a prédit et décrit des phénomènes aujourd'hui très utilisés dans les laboratoires tels que la génération de second harmonique (SHG) [3] ou la fluorescence paramétrique (SPDC) [4–7], des processus à la base de techniques d'imagerie in-vivo non-destructive ou de génération de paires de photons intriqués pour la cryptographie [8, 9] et l'optique quantique [10–12].

Les recherches des décennies suivant la découverte se sont concentrées sur la quête de matériaux non-linéaires plus efficaces [13–18] et le développement de cavités optiques automatisée pour des sources laser à large spectre, en bénéficiant également des avancées dans le domaine des sources laser impulsionnelles à forte puissance [19, 20]. L'un des axes de recherche actifs de nos jours concerne la miniaturisation des matériaux et des sources laser, dans le but de concevoir des systèmes intégrés pour l'imagerie multi-photon [21] ou pour des sources de paires de photons intriqués compactes et intégrées [22]. Le défi principal vient de la perte d'efficacité non-linéaire inhérent à la réduction du volume de matériau traversé par le faisceau laser d'excitation, ainsi que du seuil d'endommagement en intensité des matériaux plus facilement atteint avec des faisceaux fortement focalisés.

Issu de l'optique et de l'électromagnétisme, le domaine de la plasmonique a connu un regain d'intérêt à la fin du XX^{è} siècle. Formulé théoriquement en 1952 [23], le terme de plasmon désigne une oscillation collective d'électrons dans un matériau ; lorsque cette oscillation a lieu à l'interface entre le matériau et son environnement, on parle de plasmon de surface. Ce phénomène est associé à des modes de résonance due à ces oscillations électroniques, qui en retour exaltent localement le champ électromagnétique incident et favorise son rayonnement. Ces effets mènent à des phénomènes étonnants, tels la transmission extraordinaire à travers un film percé de trous sub-longueur d'onde [24] ou l'augmentation du taux d'émission spontanée d'une molécule placée sur un film plasmonique [25].

Cette dernière observation est un exemple de structure plasmonique dite hybride, qui associe un élément métallique plasmonique (film, antenne...) à un autre composant optique actif. Ce concept peut être utilisé pour moduler plusieurs types de phénomènes : outre l'émission spontanée avec des molécules [25] ou des boîtes quantiques [26], citons la luminescence d'une molécule unique [27], la spectroscopie Raman à effet de surface [28], ou encore l'optique non-linéaire du second [29, 30] ou du troisième ordre [31–33].

Je me suis intéressé au second ordre au cours de cette thèse, en particulier à la SHG et à la SPDC. En effet, si d'autres travaux ont été menés auparavant en SHG sur des structures plasmoniques hybrides [34–36], une partie seulement a porté sur des structures individuelles et avec des résultats contrastés [37, 38], certains affirmant que le matériau non-linéaire est la principale source de signal quand les autres concluent que leur contribution est négligeable devant la non-linéarité des structures plasmoniques. L'idée fondamentale est pourtant séduisante : grâce aux effets combinés d'amplification locale du champ d'excitation et de directionnalité du rayonnement émis par une nano-structure métallique, il est a priori possible d'exalter efficacement les effets non-linéaire d'un matériau placé au voisinage d'une antenne plasmonique.

Le projet de recherche dans lequel s'inscrit ma thèse a pour but d'apporter une conclusion claire quant à l'intérêt de structures plasmoniques hybrides pour l'optique non-linéaire du second ordre, en proposant une nouvelle approche combinant un modèle de simulations numériques par éléments finis d'une part, et des observations expérimentales sur nanoparticule individuelle d'autre part. En résumé, l'objectif est de déterminer si, dans des structures plasmoniques non-linéaires hybrides, l'ensemble est plus efficace que la somme de ses parties. La démarche associée vise à étudier minutieusement chaque composant de la structure hybride pris isolément, à savoir des antennes plasmoniques [39] et un nanocristal non-linéaire [40], en comparant notamment les simulations aux expériences pour optimiser a priori la fabrication de structures personnalisées et optimales dans les conditions des expériences.

L'optimisation de la SHG n'est cependant qu'une première étape. En effet, l'objectif final est de parvenir à la détection expérimentale de paires de photons produits par SPDC au sein d'une nano-structure individuelle, une performance encore jamais atteinte. Dans ce but, notre groupe a développé un modèle théorique quantique décrivant la SPDC à l'échelle nanométrique, qui a permis d'adapter les simulations numériques afin de prédire le nombre de paires de photons générées par SPDC dans une nanostructure hybride et mesurées dans les conditions expérimentales réalistes. En parallèle de ces travaux au sein de l'équipe, j'ai suivi une approche expérimentale de la faisabilité de ce type d'expériences en développant un dispositif expérimental polyvalent, y compris la mesure de corrélations de photons et le pilotage informatique des appareils, afin d'identifier les difficultés éventuelles et les pistes d'amélioration.

Ce manuscrit s'articule en 6 chapitres qui reflètent le cheminement effectué. Le chapitre 1 introduit les phénomènes, notions et notations qui sont utilisés tout au long de cette thèse, en partant d'une description élémentaire des phénomènes pour arriver aux structures hybrides et leur intérêt a priori. Le deuxième chapitre se concentre sur le dispositif expérimental polyvalent et informatisé que j'ai contribué à développer, lequel a été conçu pour qu'un basculement d'un ou deux miroir(s) suffise pour passer de l'étude d'un phénomène non-linéaire à celle d'un autre, le tout à l'échelle de la particule unique.

Le troisième chapitre traite de l'étude en SHG des composants élémentaires des structures hybrides envisagées, à savoir des antennes plasmoniques et des nanocristaux non-linéaires, en comparant les résultats obtenus avec les prédictions des simulations. Le quatrième chapitre est dédié à l'optimisation, la fabrication et l'étude des structures hybrides proprement dites. Le cinquième chapitre introduit le modèle théorique développé pour la SPDC à l'échelle nanométrique, puis relate les expériences menées pour tenter de l'observer et les conclusions à en tirer.

Le sixième et dernier chapitre est consacré à des expériences basées sur la génération de paires de photons intriqués par SPDC, l'un des domaines d'applications envisagés pour les recherches présentées auparavant. Il s'agit d'expériences d'apprentissage par renforcement, menées en collaboration avec M. Naruse du National Institute of Communication Technology de Tokyo, en lien avec des algorithmes utilisés en intelligence artificielle pour optimiser la gestion de ressources de toute nature, un axe de recherche pertinent à l'ère d'un monde connecté où les informations comme les ressources sont des denrées stratégiques gérées par des réseaux toujours plus complexes.

Chapitre 1

Éléments théoriques sur l'optique non-linéaire et la plasmonique

1.1 Optique non-linéaire du second ordre

Le domaine de l'optique s'intéresse à la génération et la propagation d'ondes électromagnétiques dans différents milieux. De façon générale, un milieu diélectrique soumis à une excitation électrique $\vec{E}$ engendre un champ $\vec{D}$ appelé induction électrique, correspondant à l'interaction entre les électrons du milieu et l'onde incidente. Ce champ se décompose selon :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \ , \tag{1.1}$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide et $\vec{P}$ la polarisation induite dans le milieu sous l'effet de $\vec{E}$. Ce vecteur peut être écrit sous la forme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + ... \ , \tag{1.2}$$

où $\chi^{(i)}$ désigne le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre i [1], lequel varie en fonction de la longueur d'onde. Des mirages aux arc-en-ciel, en passant par les télescopes et la biréfringence, la plupart des phénomènes observables sont décrits par le premier terme linéaire en $\vec{E}$. Cependant, lorsque l'amplitude du champ est très grande, les termes d'ordres supérieurs ne peuvent plus être négligés : les phénomènes qui émergent appartiennent alors au domaine de l'optique non-linéaire, puisque correspondant à des termes non-linéaires en $\vec{E}$ de l'équation 1.2.

Dans cette section je commence par utiliser un modèle simple décrivant l'origine de la réponse non-linéaire dans un milieu diélectrique, ensuite j'introduis les tenseurs de susceptibilité diélectrique linéaire et non-linéaires, puis je développe l'équation de propagation non-linéaire, avant de présenter les différents processus étudiés dans la suite de cette thèse, et enfin je discute des particularités liées à l'échelle nanométrique.

1. $\chi^{(i)}$ est mathématiquement un tenseur de rang $i+1$: $\chi^{(1)}$ est ainsi une matrice, ou tenseur de rang 2.

1.1.1 Origine de la réponse non-linéaire d'un milieu diélectrique

Pour comprendre intuitivement d'où vient la polarisation non-linéaire d'un milieu diélectrique, j'utilise une modélisation tirée des travaux de Drude et Lorentz [41] d'un électron élastiquement lié. Considérons un électron de valence du milieu diélectrique étudié soumis à un champ extérieur $\vec{E}$. Par simplicité, l'étude est restreinte au cas unidimensionnel selon un axe x. L'électron ressent principalement les effets dûs à son environnement atomique et cristallographique, qui peut être simplement modélisé par un puits de potentiel harmonique de raideur α en première approximation :

$$U(x) = \frac{1}{2} m\alpha x^2 \ , \tag{1.3}$$

avec x l'écart spatial de l'électron par rapport au point d'équilibre et m sa masse effective. En supposant le poids et l'effet du champ magnétique négligeables, et en prenant en compte le coefficient d'amortissement du milieu Γ et la charge $-e$, l'équation du mouvement peut s'écrire :

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} = -eE_x(t) - m\Gamma\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} - m\alpha x \ . \tag{1.4}$$

Prenons un champ extérieur complexe et uniforme de la forme :

$$E_x(t) = E_0 e^{-i\omega t} \ , \tag{1.5}$$

et posons $\alpha = \omega_0^2$. En négligeant le régime transitoire ($t \gg \frac{1}{\Gamma}$), l'équation 1.4 a comme solution complexe x_l de la forme :

$$x_l(t) = -\frac{eE_0}{2m}\frac{e^{-i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} + \text{c.c} = x_0 e^{-i\omega t} + \text{c.c} \ . \tag{1.6}$$

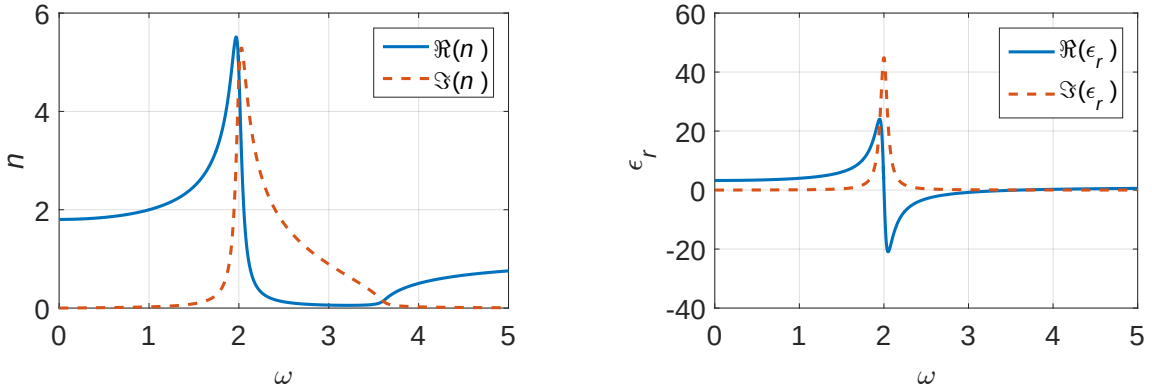
où c.c désigne l'expression complexe conjuguée.

La polarisation induite du milieu $\vec{P}$ est proportionnelle à $-Nex_l(t)$, où N est la densité volumique d'électrons dans le matériau. Par identification avec l'équation 1.2, on retrouve le comportement de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi^{(1)}$ d'un milieu, c'est-à-dire oscillant à la même fréquence ω que le champ incident :

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \ . \tag{1.7}$$

Le comportement de la permittivité diélectrique $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$ et de l'indice optique $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ est représenté sur la figure 1.1. Pour les basses fréquences $\omega \ll \omega_0$, on retrouve le régime diélectrique indépendant de ω, puis un régime de plus en plus dispersif jusqu'à ce que la partie imaginaire de ε_r dépasse la partie réelle : c'est le régime d'absorption, centré autour de ω_0 et de largeur spectrale Γ. Notons que la permittivité diélectrique d'un matériau dispose de plusieurs fréquences de résonances correspondant aux différentes couches électroniques.

Je considère maintenant une amplitude de champ électrique appliqué très intense. Dans ce cas, puisque l'amplitude du mouvement de l'électron sera importante, l'environnement électrostatique de l'électron (*i.e* l'attraction des atomes voisins) ne peut plus être considéré seulement comme un puits de potentiel harmonique, mais anharmonique. Le potentiel U peut alors être développé en ordres supérieurs en x :



(a) (b)

FIGURE 1.1 – Parties réelles (en traits pleins bleus) et imaginaires (tirets rouges) de (a) l'indice optique et (b) la permittivité diélectrique relative autour de la résonance d'un matériau diélectrique linéaire typique pour $\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} = 3, \omega_0 = 2, \Gamma = 0.1$. On trouve en général plusieurs résonances successives dans un matériau au lieu d'une seule comme représenté ici.

$$U(x) = \frac{1}{2}m\alpha x^2 + \frac{1}{3}m\beta x^3 + \frac{1}{4}m\gamma x^4 + \dots \ . \tag{1.8}$$

L'équation du mouvement devient alors :

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + \Gamma\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \alpha x = -\frac{eE_x(t)}{m} - \beta x^2 - \gamma x^3 - \dots \ . \tag{1.9}$$

En supposant que la perturbation sur la trajectoire induite par l'anharmonicité reste faible devant la trajectoire linéaire, la position peut se décomposer en $x(t) = x_l(t) + x_{nl}(t)$, où x_l est la solution de l'équation linéaire 1.4. Dans le cas où $\beta \neq 0$ et $\gamma = 0$, l'équation 1.9 devient :

$$\frac{\mathrm{d}^2 x_{nl}}{\mathrm{d}t^2} + \Gamma\frac{\mathrm{d}x_{nl}}{\mathrm{d}t} + \alpha x_{nl} = -\beta x_l^2 = -\beta\frac{x_0^2}{2}\left[1 + \cos(2\omega t + 2\phi)\right] \ . \tag{1.10}$$

On remarque trois choses :

- l'apparition d'un terme constant, homogène à une force générée par un champ électrique statique (rectification optique) ;
- la fréquence de forçage du terme oscillant est de 2ω (génération de second harmonique) ;
- le préfacteur est proportionnel à E_0^2 et non E_0 (dépendance quadratique avec P_{exc}).

L'ensemble de ces observations expliquent le caractère non-linéaire de cette solution de la trajectoire, puisque non proportionnelle à l'amplitude du champ incident (mais à son carré) et avec une fréquence d'oscillation différente. Les deux premières caractéristiques sont mises en évidence sur le schéma de la figure 1.2, étant directement liées au terme en βx^3 du potentiel U.

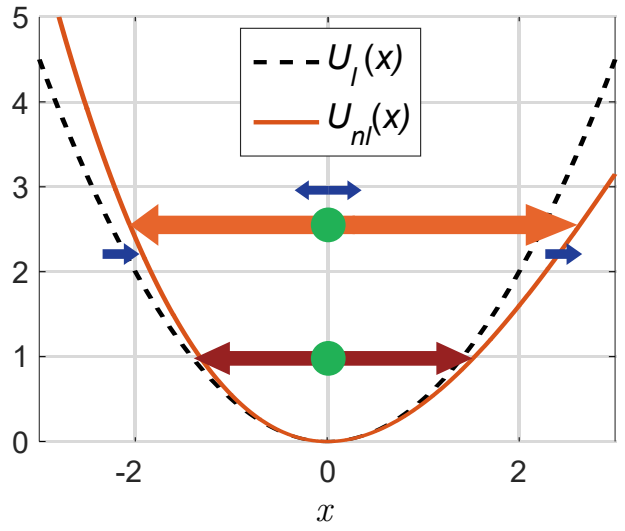


FIGURE 1.2 – Oscillation d'un électron dans un potentiel harmonique (tirets noirs) ou anharmonique (trait orange) comportant un terme en x^3. Dans le second cas, un écart à l'équilibre ainsi qu'une oscillation secondaire à 2ω sont mis en évidence.

À ce stade, une discussion s'impose : qu'entend-on par une amplitude de champ électrique "intense" ? Si l'équation 1.10 laisse présager que l'anharmonicité du puits de potentiel U est liée à un développement limité en puissances de E_0, la limite entre les régimes linéaire et non-linéaire n'est pas clairement définie. Reprenons l'expression de la réponse linéaire x_l, en se plaçant loin de la fréquence de résonance ω_0 du matériau. Dans la limite où ω tend vers 0, l'amplitude du déplacement de l'électron devient :

$$x_l \simeq -\frac{eE_0}{m\omega_0^2} \ . \tag{1.11}$$

En outre, l'électron ressent principalement l'attraction de son noyau atomique. En ordre de grandeur, le déplacement induit par un champ électrique incident sera donc conséquent s'il est comparable à la taille de l'orbite de l'électron, donnée typiquement par le rayon de Bohr a_0. En utilisant sa définition issue de la mécanique quantique, on obtient ainsi une expression de l'ordre de grandeur du champ incident nécessaire pour obtenir une non-linéarité importante :

$$E_{\text{seuil}} \simeq \frac{h^2\varepsilon_0 4\pi c^2}{e^3\lambda_0^2} \ , \tag{1.12}$$

où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, et λ_0 la longueur d'onde associée à la fréquence de résonance ω_0. En prenant λ_0 égale à 300 nm, l'amplitude de champ vaut $E_{\text{seuil}} \simeq 10^{10}\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, soit une amplitude obtenue par un faisceau laser continu de 5 MW et 10 μm de diamètre... Bien qu'il existe des astuces pour obtenir des effets non-linéaires avec des puissances optiques plus modérées (voir sous-section 1.1.4), ces phénomènes nécessitent bien des amplitudes de champ considérables en général pour pouvoir être observés, ce qui explique que leur découverte [3] a succédé à la réalisation des premiers lasers [1].

Une dernière remarque concerne les termes impairs du potentiel anharmonique présenté en 1.8. Pour un milieu centrosymétrique, c'est-à-dire possédant une symétrie d'inversion, l'environnement électrostatique de l'électron est nécessairement symétrique : aucun terme impair en puissances de x ne peut donc être présent dans l'expression du potentiel dans ces conditions. Ce faisant, les phénomènes non-linéaires d'ordre pair ne peuvent être observés à l'intérieur de ce type de milieu.

1.1.2 Polarisation linéaire et non-linéaire d'un milieu diélectrique

Je vais maintenant me placer dans un cadre plus général pour obtenir des propriétés des différents tenseurs de susceptibilité diélectrique, en ne faisant que quelques hypothèses fondamentales pour le milieu étudié. Dans le cas d'un champ d'excitation faible, i.e faible devant les champs coulombiens ressentis par les électrons du matériau, la polarisation induite est linéaire en $\vec{E}$ et s'exprime en tout point $\vec{r}$ selon :

$$\vec{P}_l(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(t,t')\vec{E}(t')dt' \ , \tag{1.13}$$

avec $\chi^{(1)}$ la fonction réponse temporelle du milieu (réelle). Plusieurs hypothèses fondamentales sont alors faites :

- la causalité (fonction réponse temporelle nulle pour $t' > t$),
- la localité (la réponse en un point $\vec{r}$ ne dépend que du champ en ce point),
- l'invariance par translation temporelle ($\chi^{(1)}(\vec{r},t,t')$ ne dépend que de $t-t'$).

Sous ces conditions, la polarisation devient :

$$\vec{P}_l(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)}(\vec{r},t) * \vec{E}(\vec{r},t) \ , \tag{1.14}$$

le symbole $*$ désignant le produit de convolution temporelle [2]. En passant dans le domaine fréquentiel via une transformée de Fourier, et en posant :

$$\chi^{(1)}(\vec{r},\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\vec{r},\tau)e^{i\omega\tau}\mathrm{d}\tau \ , \tag{1.15}$$

l'équation 1.14 devient alors :

$$\vec{P}_l(\vec{r},\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\vec{r},\omega)\vec{E}(\vec{r},\omega) \ . \tag{1.16}$$

Lorsque le champ d'excitation devient important, les termes d'ordres supérieurs en puissances de $\vec{E}$ doivent être pris en compte, comme le laisse présager l'équation 1.2. Ainsi, la polarisation non-linéaire peut s'exprimer comme :

$$\vec{P}_{nl}(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \sum_{i=2}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau_1 \cdot \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau_i \chi^{(i)}(\tau_1,..,\tau_i) \cdot \vec{E}(\vec{r},t-\tau_1)..\vec{E}(\vec{r},t-\tau_i) \ , \tag{1.17}$$

2. La notation $\tilde{\chi}^{(1)}$ désigne l'intégrale normalisée de $\chi^{(1)}(\vec{r},t)$ en fonction du temps, nécessaire pour conserver l'homogénéité.

où $\chi^{(i)}$ est le tenseur (réel) de réponse temporelle d'ordre i et de rang $i+1$. En supposant les mêmes hypothèses que précédemment, chaque terme peut être vu comme un produit de convolution entre le tenseur de réponse et les i itérations du champ $\vec{E}$. La transformée de Fourier devient alors :

$$\vec{P}_{nl}(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \sum_{i=2}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_1}{2\pi} .. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_i}{2\pi} \chi^{(i)}(\vec{r},\omega_1,..,\omega_i) \cdot \vec{E}(\vec{r},\omega_1)..\vec{E}(\vec{r},\omega_i) e^{-i(\omega_1+..+\omega_i)t} \ , \tag{1.18}$$

$$\chi^{(i)}(\vec{r},\omega_1,..,\omega_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau_1 .. \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau_i \chi^{(i)}(\vec{r},\tau_1,..,\tau_i) e^{i(\omega_1\tau_1+..+\omega_i\tau_i)} \ . \tag{1.19}$$

$\chi^{(i)}(\vec{r},\omega_1,..,\omega_i)$ est le tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre i et de rang $i+1$. Enfin, en transformant l'intégration de $-\infty$ à 0 en 0 à $+\infty$ en passant au complexe conjugué pour ne garder que les fréquences ω positives, et en effectuant la transformée de Fourier de $\vec{P}_{nl}(\vec{r},t)$, l'équation 1.18 devient :

$$\begin{aligned}\vec{P}_{nl}(\vec{r},\omega) = \varepsilon_0 \sum_{i=2}^{+\infty} \Bigg(\int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_1}{2\pi} .. \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}\omega_i}{2\pi} \int_0^{+\infty} e^{i\omega t} \mathrm{d}t \chi^{(i)}(\vec{r},\omega_1,..,\omega_i) .. \\ .. \left(\vec{E}(\vec{r},\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + \mathrm{c.c}\right) .. \left(\vec{E}(\vec{r},\omega_i)e^{-i\omega_i t} + \mathrm{c.c}\right)\Bigg) \ .\end{aligned} \tag{1.20}$$

Après intégration sur le temps t, cette équation fait apparaître la relation de conservation de l'énergie qui contraint la relation entre la fréquence considérée et la/les fréquence(s) incidente(s), mettant alors en évidence les différentes combinaisons et les processus associés respectant :

$$\omega = \sum_{j=1}^{i} \varepsilon_j^{\omega} \omega_j \ , \ \ \varepsilon_j^{\omega} \in \{-1,+1\} \ . \tag{1.21}$$

Pour un même ensemble de fréquences incidentes $\{\omega_j\}_{j=1,..,i}$, plusieurs fréquences ω peuvent être obtenues, par exemple $\omega_1+\omega_2$ ou $|\omega_1-\omega_2|$. C'est pourquoi j'explicite désormais la fréquence ω dans les expressions selon :

$$\chi^{(i)}(\omega_1,..,\omega_i) \rightarrow \chi^{(i)}(\omega,\omega_1,..,\omega_i) \ . \tag{1.22}$$

Une autre propriété essentielle est la permutation des indices des tenseurs. En effet, par construction, l'ordre d'écriture des champs $\vec{E}_j$ intervenant dans l'équation 1.18 n'a pas d'importance puisque le produit de deux transformées de Fourier commute. Ainsi, pour le cas particulier du tenseur $\chi^{(2)}$, en notant μ, α, β ses trois coordonnées spatiales et ω_1, ω_2 les deux fréquences concernées :

$$\chi^{(2)}_{\mu\alpha\beta}(\vec{r},\omega,\omega_1,\omega_2) = \chi^{(2)}_{\mu\beta\alpha}(\vec{r},\omega,\omega_2,\omega_1) \ . \tag{1.23}$$

Pour deux ondes incidentes monochromatiques distinctes, cela implique donc un facteur de dégénérescence de 2 (dans le cas de l'ordre 2) dans l'expression finale de la polarisation non-linéaire pour une fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$ donnée.

1.1.3 Équation de propagation non-linéaire pour l'ordre 2

Intéressons nous maintenant à la propagation de la polarisation non-linéaire ainsi produite dans le milieu, cette dernière étant régie par les équations de Maxwell. La dérivation qui suit dans cette sous-partie et les suivantes est essentiellement similaire à celle de Robert Boyd et Barry Masters [2]. L'étude porte ici sur un milieu diélectrique non-magnétique, sans charges ni courants extérieurs. Dans la formulation locale dans ce milieu, les 4 équations s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \mathrm{div}(\vec{B}) = 0 \ ; \quad & \overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \mathrm{div}(\vec{D}) = \rho_{nl} \ ; \quad & \overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{H}) = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}_{nl}}{\partial t} \end{aligned} \ , \tag{1.24}$$

où $\vec{H} = \dfrac{\vec{B}}{\mu_0}$ est l'induction magnétique. En appliquant l'opérateur $\overrightarrow{\mathrm{rot}}$ et en rappelant que $\vec{D} = \varepsilon_0(1+\chi^{(1)})\vec{E}$, on obtient alors l'équation de propagation non-linéaire :

$$\Delta\vec{E} - \frac{1}{c^2}\left(1+\chi^{(1)}\right)\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0\frac{\partial^2\vec{P}_{nl}}{\partial t^2} \ , \tag{1.25}$$

avec Δ l'opérateur laplacien. On reconnaît à gauche la partie linéaire de l'équation de propagation rencontrée usuellement, et à droite le terme non-linéaire identifiable à un terme source.

Plaçons-nous maintenant dans le cas particulier de la polarisation non-linéaire d'ordre 2 générée dans le milieu. Pour permettre une résolution analytique simple, j'utilise plusieurs hypothèses :

- les différentes ondes mises en jeu sont monochromatiques, donc sans évolution temporelle de leur amplitude (en notation complexe) ;
- la propagation des ondes se fait colinéairement le long d'un axe z ;
- toutes les ondes sont polarisées linéairement selon des axes $\vec{u}_j$ transverses à l'axe z.

Pour une fréquence ω donnée, le champ peut alors s'écrire :

$$\vec{E}(z,\omega,t) = \vec{u}\mathcal{E}(z)e^{i(kz-\omega t)} + \mathrm{c.c} \ , \tag{1.26}$$

où $\mathcal{E}(z)$ est l'amplitude complexe de l'onde et $\vec{k}_i = \vec{u}_i\dfrac{n(\omega_i)\omega_i}{c} = \vec{u}_k\dfrac{\sqrt{1+\chi^{(1)}(\omega_i)}\omega_i}{c}$ est le vecteur d'onde à ω_i, $n(\omega_i)$ étant l'indice optique linéaire du milieu. D'autre part, la polarisation non-linéaire à ω issue de la combinaison de deux champs aux fréquences ω_1 et ω_2 telles que $\omega = \omega_1 + \omega_2$ d'après la relation 1.21 s'écrit sous une forme similaire :

$$\vec{P}_{nl}(z,\omega,\omega_1,\omega_2) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega,\omega_1,\omega_2) : \vec{u}_1\vec{u}_2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2 e^{i((k_1+k_2)z-(\omega_1+\omega_2)t)} \ . \tag{1.27}$$

Soit $\vec{\mathcal{P}}_{nl}(\omega_1,\omega_2) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega,\omega_1,\omega_2) : \vec{u}_1\vec{u}_2\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2$ l'amplitude non-linéaire complexe. En réinjectant ces expressions dans l'équation 1.25 et en identifiant les termes de même fréquence temporelle ω, on obtient l'expression :

$$2ik\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}z}e^{ikz} + \frac{\mathrm{d}^2\mathcal{E}}{\mathrm{d}z^2}e^{ikz} = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2}\vec{u}\cdot\vec{\mathcal{P}}_{nl}(\omega,\omega_1,\omega_2)e^{i(k_1+k_2)z} \ . \tag{1.28}$$

J'utilise enfin le cadre de l'approximation de l'enveloppe lentement variable, avec une amplitude $\mathcal{E}(z)$ lentement variable devant la longueur d'onde. Cette hypothèse rend le terme de dérivée seconde en z de l'amplitude négligeable devant $k\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}z}$. On obtient ainsi l'équation de propagation de l'amplitude à ω :

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}z} = i\frac{\omega}{2n(\omega)c\varepsilon_0}\vec{u}\cdot\vec{\mathcal{P}}_{nl}(z,\omega_1,\omega_2)e^{i\Delta kz} \ . \tag{1.29}$$

Ici, $\Delta k = k_1 + k_2 - k$ est appelé désaccord de phase entre les différents champs. Ce terme est important pour la propagation non-linéaire : si $\Delta k \neq 0$, le signe de la dérivée de $\mathcal{E}(z)$ change le long de la propagation, passant ainsi alternativement de l'amplification de l'onde à sa destruction par un phénomène d'interférence. La condition $\Delta k = 0$ est ainsi appelée "accord de phase", et correspond à la situation d'interférences parfaitement constructives des champs dans le milieu considéré : c'est donc une situation particulièrement recherchée du point de vue du rendement de conversion non-linéaire.

1.1.4 Phénomènes non-linéaires étudiés

Les phénomènes qui m'intéressent ici concernent le deuxième ordre non-linéaire, aussi regroupés sous le terme de mélange à trois ondes (trois fréquences impliquées par le $\chi^{(2)}$). Je fixe désormais le signe des fréquences ω_i comme positif, et suppose $\omega_1 \geq \omega_2$. De fait, deux écritures de la conservation de l'énergie 1.21 sont possibles :

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_{\text{diff}} \tag{1.30}$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_{\text{sum}} \tag{1.31}$$

La première relation 1.30 correspond à la génération de fréquence différence ou DFG (pour Difference Frequency Generation), dans laquelle deux faisceaux d'excitation génèrent un troisième dont la fréquence est la différence des deux fréquences incidentes. Ce processus est notamment utilisé dans des sources laser sub-millimétriques voire térahertz, en envoyant deux fréquences ω et $\omega + \delta\omega$ proches l'une de l'autre, et ainsi contourner la difficulté technologique des sources lasers dans cette gamme de longueur d'onde. D'autre part, dans le cas dégénéré $\omega_1 = \omega_2$, le champ produit est statique : c'est la rectification optique. Dans le cas où c'est le champ à $\omega_2 = 0$ qui est statique, on parle d'effet Pockels, notamment utilisé dans des modulateurs électro-optiques ultra rapides [42].

Selon quels champs sont appliqués au milieu, la relation 1.31 désigne deux classes de phénomènes : si deux champs appliqués à ω_1 et ω_2 interagissent, on parle de génération de fréquence somme ou SFG (pour Sum Frequency Generation), tandis que si seul le champ ω_{sum} est appliqué on parle de fluorescence paramétrique spontanée ou SPDC (pour Spontaneous Parametric Down Conversion). Dans le cas de la SFG dégénérée avec $\omega_1 = \omega_2$, on parle de génération de second harmonique ou SHG (pour Second-Harmonic Generation). Les deux phénomènes sont représentés schématiquement sur la figure 1.3.

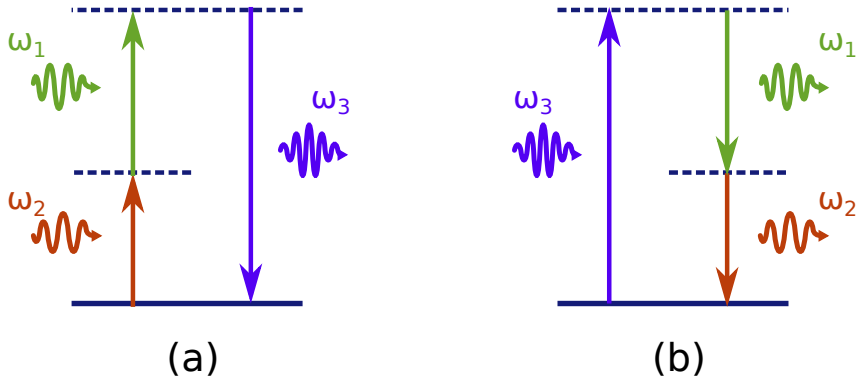


FIGURE 1.3 – Schémas de la conservation de l'énergie dans les phénomènes de a) SFG et b) SPDC. Les niveaux d'énergie représentés sont virtuels et n'entraînent pas de décohérence.

Si la SHG est couramment utilisée dans plusieurs applications courantes, des pointeurs lasers à l'imagerie in-vivo non-destructive de tissus biologiques, la SPDC est historiquement l'ingrédient de base pour la génération de photons intriqués en optique quantique, ou encore pour générer un faisceau laser accordable en longueur d'onde sur une large bande spectrale en associant un cristal non-linéaire à une cavité simplement ou doublement résonante. Plus récemment, des expériences basées sur des boîtes quantiques sont capables de générer des paires de photons intriqués de façon déterministe et avec un excellent rendement [43–47].

Dans le cas de la SFG, dans la limite de faisceaux d'excitation faiblement déplétés (I_1, I_2 sont des constantes), l'équation de propagation non-linéaire 1.29 prévoit une évolution de l'intensité I_3 selon :

$$I_3(L) = 2n_3c\varepsilon_0|\mathcal{E}(L)|^2 = \frac{\omega_3^2}{2n_1n_2n_3\varepsilon_0c^3}\left(\vec{u}_3.\chi^{(2)}(\omega_3,\omega_1,\omega_2):\vec{u}_1\vec{u}_2\right)^2 I_1I_2\mathrm{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)L^2 \tag{1.32}$$

où L est la longueur de matériau traversée et $\mathrm{sinc}(x) = \dfrac{\sin x}{x}$ est la fonction sinus cardinal. Pour optimiser le rendement de conversion de ω_1, ω_2 en ω_3, 4 ensembles de variables entrent en jeu : l'intensité d'excitation à ω_1 et ω_2, le choix du matériau et des polarisations incidentes $\vec{u}_3.\chi^{(2)}(\omega_3,\omega_1,\omega_2):\vec{u}_1\vec{u}_2$, la taille du cristal L, et le désaccord de phase Δk. La condition d'accord de phase est cruciale, comme on peut le voir sur la figure 1.4(b) : pour une longueur de matériau importante, même un Δk faible peut entraîner une situation d'interférences destructives en raison de la fonction sinus cardinal. $\Delta k = 0$ doit donc être respectée en général, sans quoi le rendement maximal diminue significativement ; cette condition peut notamment être atteinte dans des milieux biréfringents, en utilisant la différence d'indice optique entre l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire du matériau pour chaque fréquence mise en jeu.

Pour un cristal donné et des polarisations incidentes fixées, lorsque la condition d'accord de phase est validée, l'intensité optique reste le seul paramètre réglable restant pour améliorer le rendement. La dépendance en I_1I_2 est ici très intéressante : puisqu'il s'agit d'intensité optique instantanée, améliorer la focalisation (dans la limite de l'accord de phase) ou utiliser un faisceau d'excitation impulsionnel permettent d'augmenter le rendement, et ce avec une même puissance optique totale moyenne. Pour mieux comprendre, prenons le cas de la SHG pour un faisceau d'excitation à ω impulsionnel en créneau, ca-

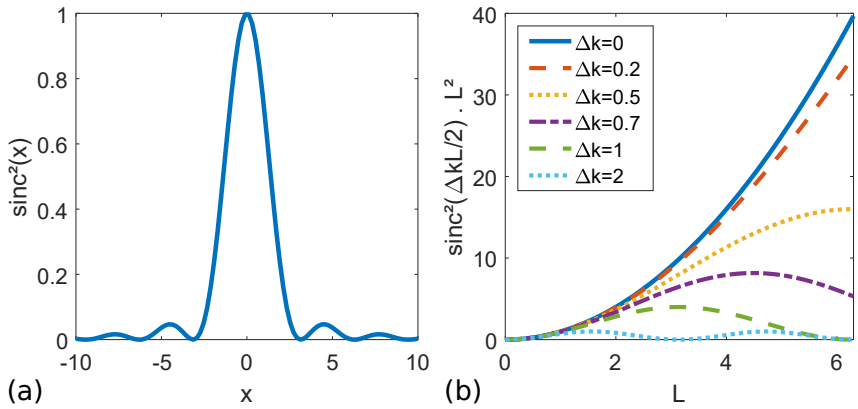


FIGURE 1.4 – (a) Fonction sinus cardinal à la puissance 2, décrivant la modulation de l'intensité à la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ selon $\Delta kL/2$ (unités arbitraires). (b) Intensité du champ non-linéaire généré le long d'un cristal pour différents désaccords de phase. Pour des cristaux longs, même un faible désaccord peut réduire voire annuler le rendement de conversion non-linéaire à cause des interférences destructives.

ractérisé par le rapport cyclique $\tau = \dfrac{\Delta t_{\text{impulsion}}}{T_{\text{repetition}}}$. Pour ce cas, la relation entre l'intensité instantanée I_{inst} et l'intensité moyenne I_{moy} s'écrit pour toute fréquence :

$$I_{\text{moy}} = \tau I_{\text{inst}} \ . \tag{1.33}$$

D'autre part, l'intensité instantanée générée à 2ω est proportionnelle à $I^2_{\text{inst}}(\omega)$. Ce faisant, l'intensité moyenne produite en SHG est proportionnelle à :

$$\begin{aligned} I_{\text{moy}}(2\omega) &\propto \tau I^2_{\text{inst}}(\omega) \\ &\propto \frac{1}{\tau} I^2_{\text{moy}}(\omega) \end{aligned} \tag{1.34}$$

Cette propriété explique que la plupart des montages d'optique non-linéaire additive (somme de fréquences à n ondes) utilisent des faisceaux laser impulsionnels, particulièrement répandus depuis la mise au point des sources commerciales Nd :YAG et Ti :Sa.

Dans le cas de la SPDC, la situation est plus complexe. L'équation de propagation non-linéaire est identique au cas de la SFG en permutant ω_3 et ω_1 ou ω_2 : on obtient donc un système de 3 équations du premier ordre couplées à 3 inconnues $(\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3)$, que les conditions initiales permettent de résoudre. Or dans le cas présent, si seul le champ à la fréquence ω_3 est envoyé sur le matériau, $\mathcal{E}_1(0) = \mathcal{E}_2(0) = 0$, ce qui implique $\left.\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_1}{\mathrm{d}z}\right|_{z=0} = \left.\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_2}{\mathrm{d}z}\right|_{z=0} = \left.\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_3}{\mathrm{d}z}\right|_{z=0} = 0$. Pour résoudre ce paradoxe, il faut utiliser une approche quantique des champs impliqués, avec une méthode similaire à l'émission spontanée par un système à deux niveaux. Pour résumer très brièvement, les fluctuations de l'état vide des champs à ω_1 et ω_2 suffisent pour obtenir une dérivée selon z des champs $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ non-nulle en $z = 0$ avec une approche perturbative [7]. Dans le cas d'une propagation colinéaire des différents faisceaux, un tel traitement aboutit à une expression pour la puissance ΔP_i émise à chaque pulsation ω_i en fonction de la largeur spectrale $\Delta\omega_i$, de la portion d'angle solide considérée $\Delta\Omega_i$ et de la pulsation complémentaire ω_j :

$$\Delta P_i \propto \Delta\omega_i \Delta\Omega_i \frac{\hbar}{\varepsilon_0 n_3 c^5} \frac{{\chi^{(2)}}^2(\omega_3;\omega_i,\omega_j) n_i \omega_i^4 \omega_j}{n_j} P_3 \mathrm{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) L^2 \ , \tag{1.35}$$

Δk et L étant respectivement le désaccord de phase et la longueur de cristal traversée. On constate que la puissance produite à chaque longueur d'onde n'est cette fois-ci proportionnelle qu'à la puissance incidente (instantanée) et non à son carré comme pour la SHG, conformément à la représentation d'un photon qui se "scinde" en deux. De fait, cette fois-ci les astuces utilisées pour la somme de fréquences ne sont plus valables, que ce soit améliorer la focalisation ou utiliser un faisceau impulsionnel. Les seules solutions restantes sont soit augmenter l'intensité incidente à ω_3, soit modifier le diagramme de rayonnement du cristal pour favoriser l'émission vers le détecteur.

Dans le but de produire des paires de photons intriqués, augmenter la puissance incidente n'est cependant pas forcément la meilleure solution. En effet, l'approche utilisée pour parvenir à l'équation 1.35 est perturbative : si l'excitation est trop importante, ou si les photons produits à ω_1 et ω_2 sont suffisamment nombreux en moyenne, le phénomène devient stimulé comme dans le cas de l'émission spontanée/stimulée par un système à 2 niveaux. Dès lors, la statistique des photons produits s'éloigne de l'état pur à une paire de photons au fur et à mesure de l'augmentation P_3, ou de L dans le cas de l'accord de phase $\Delta k = 0$.

1.1.5 L'échelle nano et ses contraintes

Dans mon projet de thèse, l'objectif est de miniaturiser la taille d'un matériau non-linéaire tout en optimisant le rendement de conversion, tant pour la SFG que pour la SPDC. À partir de l'expression des champs non-linéaires d'ordre 2 en fonction des différents paramètres (intensité d'excitation, matériau, longueur de matériau...) pour les deux familles de processus, nous allons évaluer l'évolution du rendement en fonction de la taille du cristal lorsque celle-ci atteint l'échelle de la centaine de nanomètres.

Pour rappel, pour la SFG et dans le cadre de faisceaux d'excitation larges non-déplétés d'intensité I_1, I_2, l'intensité optique produite par un cristal de taille L est décrite par l'équation 1.32. Dans le cas de l'accord de phase $k_3 - k_1 - k_2 = 0$ et à intensité d'excitation constante (ondes planes incidentes), pour un cristal parallélépipédique de section S, la puissance optique à ω_3 vaut :

$$P_3(S,L) = \int_S I(L) dS = \frac{\omega_3^2}{2 n_1 n_2 n_3 \varepsilon_0 c^3} \left(\vec{u}_3.\chi^{(2)}(\omega,\omega_1,\omega_2) : \vec{u}_1\vec{u}_2\right)^2 I_1 I_2 \cdot S L^2 \ . \tag{1.36}$$

Dans le cas d'un cristal macroscopique cubique de côté L et de volume V, toujours dans la limite de faisceaux d'excitation larges et non-déplétés (faible rendement de conversion), la puissance produite à ω_3 est donc proportionnelle à L^4 ou $V^{4/3}$. Ce faisant, toute réduction de taille du cristal diminue drastiquement le rendement de conversion.

Pour contrebalancer ce phénomène, la méthode la plus simple est d'améliorer la focalisation, c'est-à-dire la section des faisceaux d'excitation. Supposons que les deux faisceaux soient parfaitement focalisés sur le cristal de section S sur toute la longueur L du cristal, avec une intensité uniforme sur la section, et que les puissances d'excitation P_1, P_2 soit gardées constantes quelles que soit S. Dans ce cadre simplifié, on trouve :

$$P_S(S,L) = \frac{\omega_3^2}{2n_1n_2n_3\varepsilon_0c^3}\left(\vec{u}_3.\chi^{(2)}(\omega,\omega_1,\omega_2):\vec{u}_1\vec{u}_2\right)^2 P_1P_2\mathrm{sinc}^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)\cdot\frac{L^2}{S}\ . \tag{1.37}$$

Cette quantité est donc constante pour $S = L^2$, dans la limite de $\Delta kL \ll 1$. Il est donc possible de compenser la réduction du volume du cristal par une amélioration de la focalisation dans une certaine mesure. On peut faire remarquer ici qu'augmenter la focalisation fait augmenter Δk, et entraîne donc un accord de phase imparfait ; cependant, d'après les travaux de Lin et al. [48], la seule différence notable est que Δk est remplacé dans cette équation par Δk_z, c'est-à-dire avec la projection des différents vecteurs $\vec{k}$ selon l'axe z de propagation dans le cristal. La conclusion tirée reste donc valable.

Cette conclusion n'est cependant plus valide pour des cristaux de taille inférieure à la limite de diffraction. Cette dernière, notée Δx, correspond au diamètre minimal d'un faisceau laser focalisé avec une optique d'angle d'acceptance maximal $\theta_{\max}$, pour une longueur d'onde λ dans un milieu d'indice n :

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2n\sin(\theta_{\max})} \tag{1.38}$$

Pour donner un ordre de grandeur, prenons le cas de la SHG générée par un faisceau à 800 nm focalisé dans l'air avant de se propager dans le cristal. Dans ce cas, $\Delta x \geq 400$ nm. En modifiant l'indice de l'environnement, cette limite peut encore être abaissée : c'est le principe de la microscopie à immersion, où un liquide d'immersion d'indice généralement proche de 1.5 est appliqué entre l'objectif et l'objet étudié, voire entre l'objectif et le substrat supportant l'objet étudié. Dans ce cas, la limite de diffraction vaut environ 270 nm.

Pour des cristaux de plusieurs dizaines de nanomètres (inférieure à la longueur d'onde), la diffusion peut être calculée par une approche quasi-statique, qui consiste à considérer les champs comme uniformes à l'intérieur. Dans ce cadre, on considère que le champ non-linéaire est produit par un ensemble de dipoles à l'intérieur du cristal, oscillant selon un même axe orthogonal à l'axe z, excités par la même amplitude complexe $\vec{u}_{dip}\chi^{(2)}$: $\vec{u}_1\vec{u}_2A_1(\vec{r})A_2(\vec{r}) = \chi^{(2)}_{eff}A_1(\vec{r})A_2(\vec{r})$ dans le cas de la SFG. L'origine de l'espace étant fixée par le centre du dipole et l'angle θ désignant l'angle entre l'axe du dipole et la direction du point considéré, pour un dipole unique de moment dipolaire $\vec{p} = \vec{u}p(t) = \vec{u}p_0\cos(\omega t)$, l'expression des champs $\vec{E}_{\text{ext}}$ et $\vec{H}_{\text{ext}}$ en tout point (r,θ,ϕ) de l'espace[3] vaut :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{\text{ext}}(r,\theta,\phi,t) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(2\cos\theta\left(\frac{p(t)}{r^3}+\frac{\dot{p}(t)}{r^2c}\right)\vec{u}_r + \sin\theta\left(\frac{p(t)}{r^3}+\frac{\dot{p}(t)}{r^2c}+\frac{\ddot{p}(t)}{rc^2}\right)\vec{u}_\theta\right)\\ \vec{H}_{\text{ext}}(r,\theta,\phi,t) &= \frac{1}{4\pi}\sin\theta\left(\frac{\dot{p}(t)}{r^2}+\frac{\ddot{p}(t)}{rc}\right)\vec{u}_\phi\end{aligned}, \tag{1.39}$$

$\dot{p}(t)$ désignant l'opération de dérivation temporelle de $p(t)$.

3. Il est sous-entendu ici que $\frac{r}{tc} \ll 1$, de sorte que le temps retardé $t - \frac{r}{c}$ apparaissant normalement dans les expressions des champs soit considéré identique au temps t.

Considérons un cristal sphérique de rayon $R \ll \lambda$, λ étant la longueur d'onde considérée. Dans cette limite, les champs $\vec{E}_i$ et $\vec{E}_s$ sont homogène dans le cristal. Tout se passe alors comme si un seul dipôle $\vec{p}_0$ est excité) $\omega = \omega_i + \omega_s$ par le processus non-linéaire avec les deux champs d'excitation se propageant selon z, avec :

$$\vec{p}_0(2\omega) = V\varepsilon_0\chi^{(2)}\vec{E}_s(\omega_s)\vec{E}_i(\omega_i) \ . \tag{1.40}$$

En outre, la puissance optique totale rayonnée à 2ω par le dipôle, notée $P_{\text{ray}}(2\omega)$, vaut :

$$P_{\text{ray}}(2\omega) = \oint_{S'} \Re(\vec{E}(2\omega) \times \vec{H}(2\omega))dS' \ , \tag{1.41}$$

où $\vec{j}$ est la densité volumique de courant électrique dans le cristal, σ est la conductivité du matériau, $\Re$ désigne la partie réelle, V est le volume du cristal considéré et S' est une surface fermée contenant le cristal. En utilisant le théorême de flux-divergence et la relation 1.40, on obtient donc :

$$P_{\text{ray}} \propto V^2 \ . \tag{1.42}$$

Comme nous venons de le voir, la puissance totale émise P_{ray} évolue comme le volume du matériau au carré, et donc comme du rayon d'une sphère à la puissance 6... Pour compenser la perte de rendement due à la réduction du volume de matériau non-linéaire, deux types de solutions peuvent être envisagées :

- augmenter l'amplitude d'excitation du dipole non-linéaire dans le matériau ;
- canaliser la puissance rayonnée vers la surface couverte par le détecteur.

La première idée est la plus naturelle : augmenter le champ d'excitation pour compenser les pertes, soit en améliorant la focalisation (limité par la diffraction), soit en augmentant la puissance au niveau du cristal. Si dans le cas de la SPDC seule la puissance moyenne intervient d'après l'équation 1.35, la SFG laisse la porte ouverte à des faisceaux d'excitation impulsionnels d'après le raisonnement menant à l'équation 1.34. Les puissances mises en jeu doivent cependant rester dans la limite du seuil d'endommagement du matériau. La deuxième idée revient à favoriser le rayonnement des signaux non-linéaires vers la direction de réflexion ou de transmission.

L'essentiel

- Un modèle simple d'électron élastiquement lié prévoit l'apparition d'une non-linéarité d'ordre 2 si le potentiel est anharmonique.
- Le tenseur de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(i)}$ quantifie la réponse non-linéaire d'ordre i d'un matériau.
- La polarisation non-linéaire qui en résulte correspond à un terme source dans l'équation de propagation des ondes.
- Nous étudions ici la SFG et la SPDC, deux phénomènes cohérents qui respectent la conservation de l'énergie $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.
- Pour contrebalancer la perte d'efficacité non-linéaire subie à l'échelle nanométrique, l'augmentation locale du champ et la canalisation de la puissance rayonnée vers les détecteurs sont deux pistes à envisager.

1.2 Plasmonique et plasmonique non-linéaire

D'après les pistes évoquées à la fin de la section précédente, deux solutions sont possible pour augmenter l'efficacité des phénomènes non-linéaires dans des nanoparticules : augmenter localement l'amplitude du champ électrique soumis à celles-ci, ou améliorer le rayonnement du champ non-linéaire produit dans le cristal vers le détecteur. Pour cela, un phénomène physique est particulièrement approprié : la résonance plasmon [23] de surface [49] localisée dans des structures nanométriques [50]. Après avoir introduit cet effet physique en général par une approche de type modèle de Drude, je traite dans cette section du cas d'une nanoparticule unique avec un modèle de type Mie pour introduire la résonance plasmon de surface localisée. Enfin je présente certains effets non-linéaires dans des nanostructures plasmoniques qui interviennent dans le signal total mesuré par le détecteur.

1.2.1 Propriétés optiques des métaux

Dans un métal, certains électrons ne sont pas élastiquement liés à un atome mais évoluent librement dans le matériau, engendrant une grande conductivité électrique et des propriétés optiques remarquables ; ces électrons sont ainsi appelés électrons de conduction ou électrons libres. En conséquence, des effets d'oscillation collective de ces électrons sont attendus, avec des implications sur la permittivité diélectrique du métal et le champ électromagnétique à son voisinage.

Pour comprendre l'origine de ces phénomènes, j'utilise l'approche utilisée par Drude et Sommerfeld, présentée par exemple dans [51], en considérant de nouveau le modèle général non-relativiste de l'électron élastiquement lié unidimensionnel présenté à la section précédente avec l'équation 1.4, en ne conservant que la partie linéaire de la polarisation électrique induite :

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + m\Gamma\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + m\alpha x = -eE_x(t) \ . \tag{1.43}$$

Dans un premier temps, je ne considère que la réponse des électrons de conduction à l'excitation $E_x(t) = E_0 e^{i\omega t}$. Dans ce cas, $\alpha = 0$ et le mouvement des électrons au cours du temps suit la relation dite de Drude-Sommerfeld :

$$x(t) = \frac{1}{\omega^2 + i\Gamma\omega}.\frac{eE_0}{m} \ . \tag{1.44}$$

En se référant à l'équation 1.2 pour la définition de la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}_{\text{lib}}$, on obtient alors :

$$\chi^{(1)}_{\text{lib}}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\Gamma\omega_p}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \ , \tag{1.45}$$

avec $\omega_p = e\sqrt{\frac{N}{m\varepsilon_0}}$ la pulsation plasma, N étant la densité volumique d'électrons de conductions. On remarque que la partie réelle de $\chi^{(1)}_{\text{lib}}$ est négative pour tout ω : il existe même une fréquence ω_{seuil} en-dessous de laquelle la partie réelle de la permittivité diélectrique $\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}_{\text{lib}}$ est aussi négative :

$$\omega \leq \omega_{\text{seuil}} = \sqrt{\omega_p^2 - \Gamma^2} \ . \tag{1.46}$$

Dans ce cas, l'indice optique possède une partie imaginaire très importante : dans cette gamme de fréquence, toute onde incidente ne génère qu'une onde évanescente à son interface et est réfléchie. Pour l'or par exemple, le modèle de Drude-Sommerfeld donne $\hbar\omega_p = 8.95\text{eV}$ et $\hbar\Gamma = 0.0658\text{eV} \ll \omega_p$ d'après les données de [52] : la pulsation plasma ω_p définit alors essentiellement le seuil en-dessous duquel aucune onde ne peut se propager dans le métal d'après ce modèle. Le comportement décrit est illustré par les courbes en tirets jaune de la figure 1.5.

Dans un deuxième temps, la réponse des électrons de valence ou électrons liés induite par l'excitation $E_x(t)$ est prise en compte. Ceux-ci subissent une force de rappel élastique liée à la liaison chimique avec leurs atomes voisins, avec $\alpha = \omega_0^2 \neq 0$. En notant m' la masse effective des électrons liés, leur mouvement est décrit par le modèle de Drude-Lorentz :

$$x(t) = \frac{eE_0}{m'} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \ . \tag{1.47}$$

Cette relation conduit à une expression de $\chi^{(1)}_{\text{lié}}$ de la même façon que précédemment, en posant N' la densité volumique d'électrons liés :

$$\chi^{(1)}_{\text{lié}} = -\frac{e^2 N'}{m'\varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} = \omega_p^{'2} \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right) \ , \tag{1.48}$$

avec $\omega_p^{'} = e\sqrt{\dfrac{N'}{m'\varepsilon_0}}$ la pulsation analogue à la pulsation plasma ω_p. Cette fois-ci, le comportement est très différent : la permittivité relative ε_r reste positive tant que $\omega < \omega_0$, puis négative avec une partie imaginaire résonante de $\chi^{(1)}$. Ce comportement est aussi représenté sur la figure 1.5 en tirets violet, avec les valeurs $\hbar\omega_p^{'} = 2,96\text{eV}$, $\hbar\omega_0 = 2,75\text{eV}$ et $\hbar\gamma = 0.59\text{eV}$. À noter qu'ici, une seule transition interbande a été considérée. Puisqu'il y en a d'autres au delà de 3 eV, le comportement de $\chi^{(1)}$ à haute fréquence ne peut être reproduit qu'en tenant compte de toutes celles-ci [53].

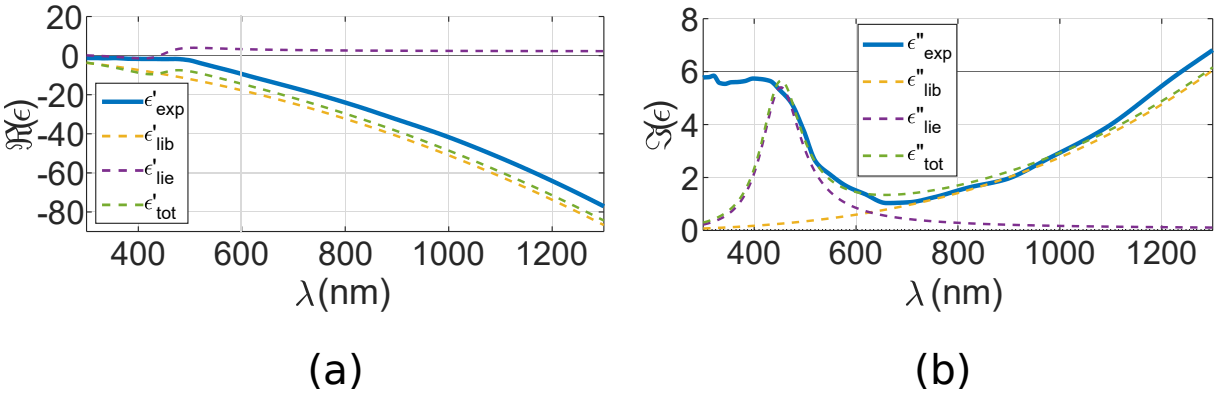


FIGURE 1.5 – (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique $\varepsilon = 1+\chi^{(1)} = \varepsilon' + i\varepsilon''$ de l'or : valeurs expérimentales d'après [52] en traits pleins bleu, modèle de Drude-Sommerfeld (électrons libres) en tirets jaune, modèle de Drude-Lorentz (interbandes) en tirets violets et somme des deux modèles en tirets vert. Une seule résonance interbande est ici prise en compte.

La susceptibilité diélectrique totale du métal est ensuite obtenue en sommant les deux contributions $\chi^{(1)} = \chi^{(1)}_{\text{lib}} + \chi^{(1)}_{\text{lié}}$, avec une très bonne fidélité aux résultats expérimentaux pour des longueurs d'onde allant du visible à l'infrarouge lointain. En-dessous, les multiples transitions interbandes rendent difficiles toute modélisation simple de la susceptibilité.

1.2.2 Les nanoparticules et la résonance plasmon de surface localisée

D'après les formules 1.45 et 1.48, on constate que l'indice de réfraction d'un métal $n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ est essentiellement imaginaire tant que $\omega \lesssim \omega_0$, ce qui implique qu'une onde incidente aura une longueur de pénétration très réduite. Bien que je ne discuterai pas ici du cas général de l'existence et la propagation d'ondes évanescentes à la surface du métal (connues sous le nom de résonance plasmon de surface), il paraît déjà clair que l'état de surface d'un métal, et par extension la forme et la taille d'une nanoparticule, peuvent avoir d'importantes conséquences sur la distribution de champ local. Deux approches, représentées sur la figure 1.6, permettent alors de prédire le comportement diélectrique observé au voisinage d'un tel objet, l'une basée sur un modèle électro-mécanique, l'autre sur le rayonnement d'un dipole dans un champ quasi-statique.

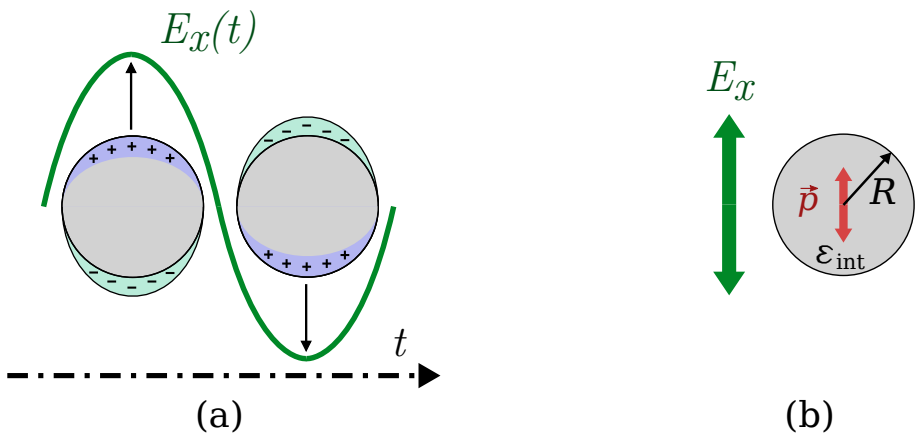


FIGURE 1.6 – Modélisations de la réponse d'une nanoparticule à un champ électrique oscillant, par un modèle électromécanique (a) ou dipolaire quasi-statique (b). [manque axe t pour (a)]

La première approche dite électromécanique consiste à considérer l'ensemble des électrons libres de la particule métallique comme faisant partie d'un seul nuage électronique. L'application d'un champ électromagnétique externe induit alors un déplacement des électrons vers la direction opposée au sens du champ électrique. Le réseau fixe formé par les noyaux atomiques induit en retour une force de rappel électrostatique. En somme, on retrouve une équation du mouvement pour le nuage électronique similaire à l'équation 1.4 pour un électron de valence individuel, avec de nouveau une résonance propre à $\omega = \omega_0$, mais cette fois-ci liée à des oscillations collectives des électrons de conduction dans la direction de polarisation du champ incident, et donc à une grande force d'oscillateur : c'est la résonance plasmon de surface localisée, liée à une forte susceptibilité à un champ $\vec{E}$ externe.

1.2.2.1 Approche dipolaire de la réponse diélectrique d'une nanoparticule

Considérons maintenant une modélisation de type électrostatique. Une particule de rayon R constituée de métal d'indice optique $n_{\text{int}} = \sqrt{1+\chi^{(1)}}$ est plongée dans un milieu d'indice optique n_{ext}. Je suppose que le rayon R est suffisamment faible devant la longueur d'onde pour que le champ soit homogène à l'intérieur de la particule. Dans ce cadre, la particule est soumise à un champ quasi-statique $\vec{E}_0$ polarisé selon $\vec{u}_x$, se propageant selon $\vec{u}_z$. En introduisant le potentiel électrique Φ tel que pour le champ total $\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})$, l'équation de Maxwell sur la divergence du champ $\vec{E}$ devient :

$$\text{div}\left(\varepsilon\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})\right) = 0 \ . \tag{1.49}$$

Cette équation mène à des conditions de passage entre les champs dans le métal et dans son environnement selon :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{int},\parallel} - \vec{E}_{\text{ext},\parallel} &= 0 \\ \varepsilon_0\varepsilon_{\text{int}}\vec{E}_{\text{int},\perp} - \varepsilon_0\varepsilon_{\text{ext}}\vec{E}_{\text{ext},\perp} &= 0 \end{aligned} \ . \tag{1.50}$$

Dans un matériau donné, l'équation 1.49 se simplifie du fait de ε constant :

$$\Delta\Phi = 0 \ , \tag{1.51}$$

Δ étant l'opérateur laplacien. Dans le système de coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) centrées sur la particule sphérique avec θ la colatitude par rapport à l'axe z et ϕ la longitude par rapport à l'axe x, cette équation dite de Laplace admet des solutions de la forme :

$$\Phi(r,\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{+\infty}(a_l r^l + b_l r^{-(l+1)})P_l(\cos\theta) \ , \tag{1.52}$$

avec P_l est le polynome de Legendre d'ordre l. Les relations de passage 1.50 permettent ensuite de déterminer la solution complète.

L'équation 1.52 fait intervenir des termes de tout ordre en l identifiables à des termes multipolaires, avec $l = 1$ correspondant à un dipole. Pour une taille de particule très petite devant la longueur d'onde, les termes d'ordres supérieurs à 1 deviennent négligeables et la particule se comporte comme un dipole placé au centre de la sphère. Dans ce cas :

$$a_1 = -E_0\frac{3\varepsilon_{\text{ext}}}{\varepsilon_{\text{int}} + 2\varepsilon_{\text{ext}}}, \qquad b_1 = R^2 E_0\frac{\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}}}{\varepsilon_{\text{int}} + 2\varepsilon_{\text{ext}}} \ . \tag{1.53}$$

On montre alors que le moment dipolaire $\vec{p}$ vaut :

$$\vec{p}(\vec{r}) = 4\pi R^3\varepsilon_0\varepsilon_{\text{int}}\frac{\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}}}{\varepsilon_{\text{int}} + 2\varepsilon_{\text{ext}}}E_0\vec{u}_x = \varepsilon_{\text{int}}\alpha E_0\vec{u}_x \ , \tag{1.54}$$

avec α la polarisabilité associée. Un phénomène de résonance est ici clairement mis en évidence lorsque $\Re(\varepsilon_{\text{int}}) = -2\Re(\varepsilon_{\text{ext}})$. Le champ est alors localement exalté, tandis que la partie imaginaire de $\varepsilon_{\text{int}} + 2\varepsilon_{ext}$ contrôle la largeur de la résonance. Cet effet peut donc être exploité pour augmenter localement la densité de champ électromagnétique à l'extérieur comme à l'intérieur de la particule.

1.2.2.2 Influence de la forme de la particule

Pour étudier l'influence de la morphologie de la particule sur sa réponse diélectrique, considérons un ellipsoïde et non une sphère, toujours dans la limite dipolaire d'une particule très petite devant la longueur d'onde de la lumière dans le matériau. Pour le caractériser, j'utilise trois facteurs géométriques $L_{1,2,3}$, qui expriment l'ellipticité de la forme selon chaque axe propre [54]. Pour L_1 par exemple, étant donnés les 3 demi-axes a_1, a_2, a_3, son expression vaut :

$$L_1 = \int_0^\infty \frac{abc \, \mathrm{d}s}{(s+a_1^2)^{3/2}(s+a_2^2)^{1/2}(s+a_3^2)^{1/2}} \ , \tag{1.55}$$

les autres facteurs étant obtenus par une permutation entre les $a_{1,2,3}$. Cette définition implique que la relation $L_1+L_2+L_3 = 1$ est toujours respectée. En supposant le matériau de la particule isotrope, le moment dipolaire $\vec{p}_i$ induit par un champ E_0 polarisé selon l'axe i vaut alors :

$$\vec{p}_i = V\varepsilon_0\varepsilon_{\text{int}} \frac{\varepsilon_{\text{int}} - \varepsilon_{\text{ext}}}{L_i\varepsilon_{\text{int}} + (1-L_i)\varepsilon_{\text{ext}}} E_0 \vec{u}_i \ . \tag{1.56}$$

On retrouve bien l'expression de l'équation 1.54 dans le cas de la sphère avec $L_i = 1/3$. De façon similaire à l'équation 1.54, une condition de résonance émerge et s'écrit $\Re(\varepsilon_{\text{int}}) = -\dfrac{(1-L_i)\Re(\varepsilon_{\text{ext}})}{L_i}$. Ce faisant, si les L_i sont différents, la particule présente des fréquences de résonance différentes selon la polarisation incidente. Ces différentes résonances peuvent être mises à profit pour adapter la réponse spectrale au phénomèné étudié, et en particulier pour la génération de fréquence somme dans un cristal non-linéaire excité à des fréquences différentes.

1.2.2.3 Influence de la taille : au-delà de l'approximation dipolaire

L'approximation dipolaire précédemment utilisée n'est valide que dans la limite $R \ll \lambda$. Pour des particules plus grosses, il faut tenir compte des termes d'ordre $l > 1$ dans l'équation 1.52 mais aussi de la propagation des ondes, c'est-à-dire sortir de l'approximation quasi-statique. Mie a abouti à des solutions analytiques à tout ordre pour le cas de la sphère de rayon arbitrairement grand [55]. Je présente sur la figure 1.7 quelques résultats de calculs semi-analytiques basés sur ces travaux dans le cas de nanosphères d'or, en tenant compte dans les simulations des 10 premiers termes de l'équation 1.52. Chaque image représente la distribution de champ à la longueur d'onde de résonance pour des particules de rayon croissant, avec la partie supérieure ne montrant que le champ diffusé sans le champ incident. Le champ excitateur est selon $\vec{u}_x$ et se propage selon l'axe z.

On remarque que la longueur d'onde de résonance λ augmente avec le rayon, en accord avec l'idée intuitive d'un oscillateur de masse croissante. Passé une certaine taille, le mode dipolaire n'est plus le seul présent et les termes multipolaires avec $l > 1$ dans l'équation 1.52 apparaissent. On distingue clairement sur la figure 1.7(c) que le mode résonant à 575 nm est quadrupolaire, avec 4 lobes de maximum de champ autour de la particule.

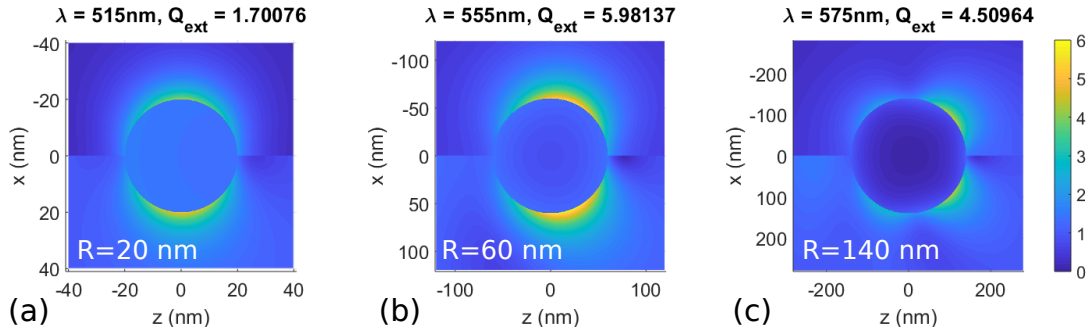


FIGURE 1.7 – Cartographies du champ diffusé (partie supérieure) et total (partie inférieure) par des nanosphères d'or de rayon croissant excitées par un champ $E_0\vec{u}_x$ se propageant selon l'axe z. Les sections efficaces Q_{ext} sont normalisées par la section géométrique de chaque sphère.

1.2.2.4 Absorption et diffusion par des nanosphères

Considérons enfin la section efficace d'extinction normalisée Q_{ext}, définie à partir de la section géométrique de la particule, de la puissance absorbée P_{abs} et diffusée P_{diff} selon :

$$Q_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{abs}} + P_{\text{diff}}}{I_{\text{exc}}\pi R^2} \ . \tag{1.57}$$

Cette quantité indique à quel point la particule capte le champ électromagnétique qui lui est envoyé, soit par son rayonnement, soit par son absorption interne. Sur la figure 1.7, on constate que cette quantité augmente avec le rayon. Pour mieux discriminer l'influence respective de la section efficace d'absorption et de celle de diffusion, les spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction sont représentés sur la figure 1.8 pour les mêmes tailles que la figure précédente.

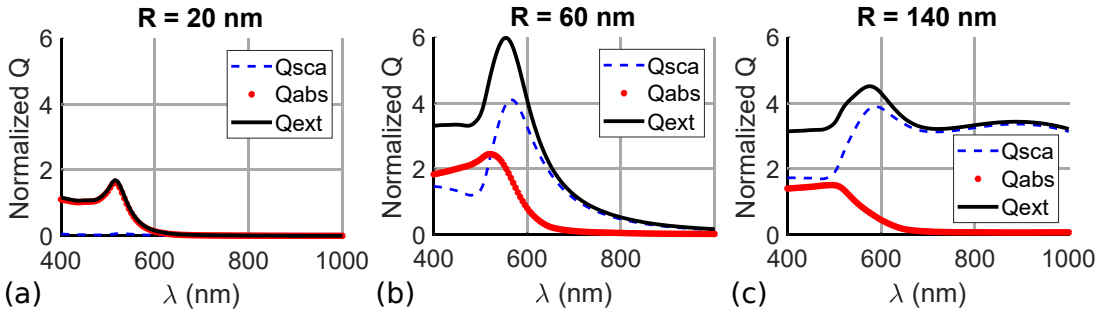


FIGURE 1.8 – Sections efficaces de diffusion (tirets bleu), d'absorption (points rouges) et d'extinction (traits pleins noirs) pour des nanosphères d'or de différents rayons. On observe le décalage des résonances vers les grandes longueurs d'onde, tandis que des résonances multipolaires apparaissent pour des tailles non-négligeables par rapport à la longueur d'onde. La résonance à 575 nm en (c) correspond ainsi au mode quadrupolaire, tandis que le mode dipolaire résonne vers 900 nm.

On constate qu'une sphère très petite devant la longueur d'onde absorbe essentiellement le champ incident, tandis que la diffusion devient de plus en plus prépondérante à mesure que le rayon augmente ; pour une taille intermédiaire de 60 nm de rayon, on observe ainsi une augmentation nette de la section efficace d'extinction. Dans le cas de la sphère de 140 nm de rayon, la résonance dipolaire est décalée vers les grandes longueurs

d'onde à 900 nm, tandis que le mode quadrupolaire est présent à 575 nm. À partir d'un diamètre de l'ordre de 100 nm, il faut donc tenir compte des ordres multipolaires $l > 1$ afin de reproduire fidèlement la réponse diélectrique d'une telle particule sur tout le spectre.

1.2.3 Influence du substrat

Les sous-sections précédentes ont montré des pistes pour améliorer localement l'efficacité de processus non-linéaires dans des cristaux de taille nanométrique. Cependant, le champ non-linéaire produit localement doit être propagé en champ lointain pour pouvoir être détecté et exploité. L'environnement immédiat de l'émetteur joue également sur la directivité de son émission. Dans cette sous-partie, j'explique les avantages de la microscopie en immersion du côté de la réflexion, puis en partant de grandeurs définies pour l'étude des antennes je mets en évidence des choix possibles pour améliorer l'efficacité de rayonnement du champ non-linéaire émis localement vers un détecteur placé en champ lointain.

L'étude optique d'une nanostructure unique nécessite le plus souvent une configuration comme celle illustrée sur la figure 1.9.(a), avec la structure se trouvant posée sur un substrat transparent typiquement en verre. Comme nous avons pu le voir dans la section 1.2.2, l'émission d'objets nanométriques peut être interprétée en première approximation comme celle d'un dipole soumis au champ extérieur et à son environnement diélectrique. Pour illustrer la situation, imaginons la situation de la figure 1.9.(b) avec un dipole dans le plan d'une interface entre l'air d'indice $n_1 = 1$ et du verre d'indice $n_2 = 1.5$, orienté selon une direction comprise dans ce plan. D'après les calculs réalisés par Lukosz et Kunz [56–58], il est possible d'obtenir une expression analytique de la puissance rayonnée par unité d'angle solide par ce dipole dans toutes les régions de l'espace. On obtient alors le diagramme de rayonnement représenté sur la figure 1.9.(c), normalisée par un dipole émettant dans l'air, en fonction de la latitude θ par rapport à la normale à l'interface, après intégration selon la longitude ϕ. On constate que le dipole rayonne majoritairement vers le substrat d'indice optique supérieur, y compris selon des angles supérieurs à l'angle de réflexion totale entre l'air et le verre en raison de l'immédiate proximité du verre.

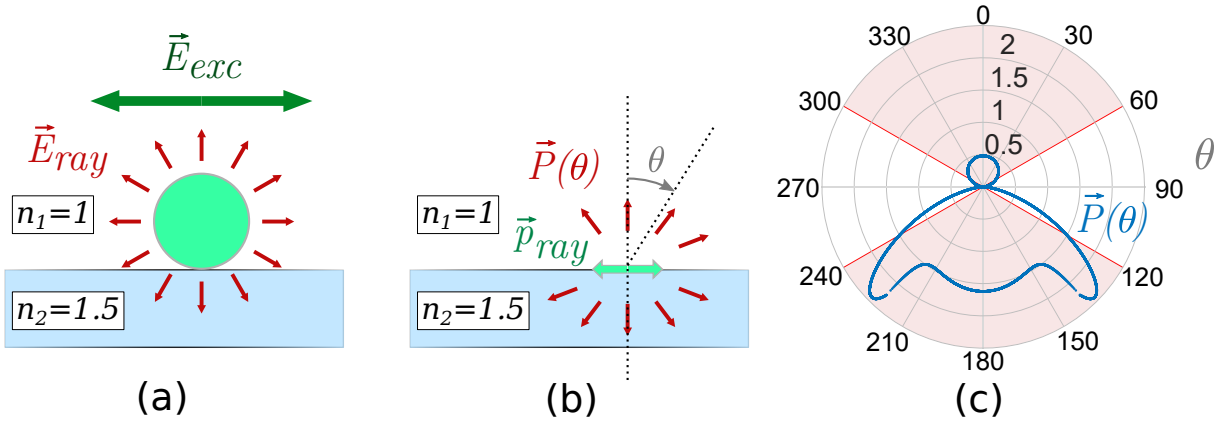


FIGURE 1.9 – (a) Configuration considérée et (b) modèle dipolaire associé. (c) Diagramme de la puissance rayonnée normalisée en fonction de la latitude θ à partir de la normale à la surface, avec le substrat côté bas. Les régions en rouge matérialisent un angle de collection de 60°.

Pour cette raison, il est important de pouvoir récupérer le signal émis en champ lointain dans un cone d'angle solide aussi large que possible et du côté du substrat. Dans ce cas, la lumière se propage d'abord dans le substrat, puis dans l'air avant d'être colimatée par un objectif de microscope. La situation est alors celle de la figure 1.10.(a) : une grande partie de la lumière émise par la nanostructure est perdue par réflexion totale (rayons en bleu) ou par réfraction (en vert) avant même d'être récupérée par l'objectif, retirant ainsi des observations toute la partie du diagramme de rayonnement inférieure à un angle égal à $\arcsin(NA/(n_1 \cdot n_2))$, soit 34.5° dans le cas de l'air et du verre et une ouverture de 0.85. Pour parer cela, on utilise un dispositif de microscopie en immersion, qui consiste à disposer un liquide d'indice quasi-identique à celui du substrat entre l'objectif et le substrat lui-même, la nanostructure étant positionnée du côté opposé. La situation est alors celle de la figure 1.10.(b), pour laquelle la lumière ne subit pas de réflexion totale et est collectée selon un angle de $\arcsin(NA/n_2) = 60°$ pour le cas de figure. La partie du diagramme de rayonnement effectivement récupérée (réion en rouge) est alors bien plus importante, et permet dans le cas du dipole de la figure 1.9 de mesurer une puissance intégrée sur 60°côté substrat multipliée par 4.33 par rapport au côté de l'air.

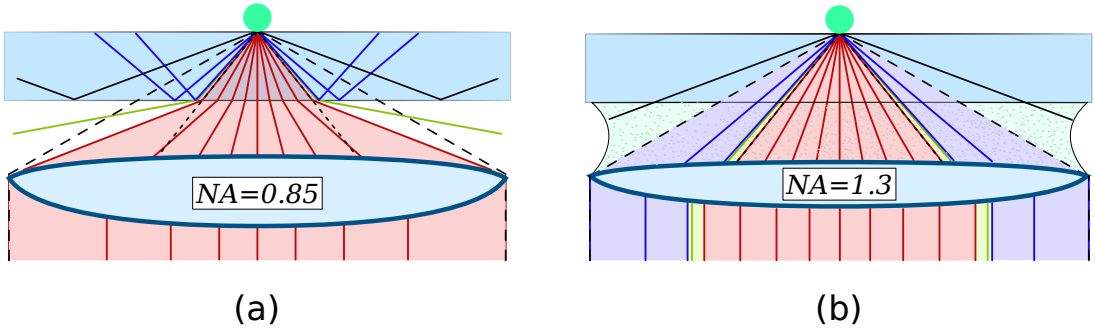


FIGURE 1.10 – Comparaison de la collection de la lumière émise par une source quasi-ponctuelle via un objectif de microscope à air (a) et à immersion (b), avec une huile d'immersion d'indice identique à celui du substrat. L'augmentation de la collection s'explique par l'absence de réfraction entre le substrat et l'air, qui sinon entraîne une réflexion totale (rayons en bleu) et une réfraction défavorable (rayons en vert) qui limitent la quantité de lumière collectable de ce côté.

1.2.4 Non-linéarité en plasmonique

Nous avons vu dans la partie 1.2.1 que des effets de résonance plasmon de surface sont observés dans les métaux, et qui couplés à une permittivité diélectrique de partie réelle fortement négative confinent le champ à l'interface entre le métal et son environnement. Dans des particules métalliques de taille nanométrique, d'autres effets abordés dans la partie 1.2.3 s'ajoutent et amplifient encore davantage le confinement du champ électromagnétique à l'interface. Pour une structure assez fine et petite par rapport à la longueur d'onde, c'est ainsi l'ensemble de la particule qui exhibe cette exaltation, favorisant ainsi des effets non-linéaires qui apparaissent aux fortes intensités. L'origine de cette non-linéarité et la discrimination entre plusieurs phénomènes possibles est un thème de recherche encore actif après un demi siècle d'activité [59, 60], qui a vu apparaître un modèle théorique complet classique [61, 62] des amplitudes de polarisation non-linéaire générées dans un métal, succédé par leur observation dans des structures plasmoniques lithographiées [63]. Les applications envisagées suite à des travaux plus récents [64, 65] vont des capteurs à la microscopie non-linéaire en champ sombre [66]. Je présente ici deux

origines principales pour expliquer de tels phénomènes dans des nanostructures plasmoniques, en me concentrant plus particulièrement sur le cas de la SHG : l'origine de surface et l'origine de volume.

La non-linéarité d'ordre 2 n'est pas prévue dans les métaux par la description de la première partie de ce chapitre, puisque ce sont des matériaux qui possèdent une symétrie d'inversion. En effet, en reprenant l'image du puits de potentiel unidimensionnel de la figure 1.2, si les électrons subissent un potentiel symétrique, aucune réponse d'ordre pair ne peut émerger.

Pour expliquer malgré cela l'existence d'effets non-linéaires d'ordre 2 dans des nanostructures métalliques, il faut pousser plus loin le niveau de description. En effet, si les termes responsables des non-linéarités d'ordre pair proviennent de l'asymétrie du puits de potentiel de l'électron, c'est-à-dire des termes d'ordre impair qui rompent la symétrie $x \leftrightarrow -x$, l'interface entre le métal et son environnement rompt justement cette symétrie d'inversion pour les électrons de la surface. Une non-linéarité locale apparaît donc, générant une polarisation $\vec{P}_s^+(2\omega)$ à la surface selon :

$$\vec{P}_s^+(2\omega) = \chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp} : \vec{E}_\perp^-(\omega)\vec{E}_\perp^-(\omega) + \chi^{(2)}_{s\perp,\|\|} : \vec{E}_\|^-(\omega)\vec{E}_\|^-(\omega) + \chi^{(2)}_{s\|,\perp\|} : \vec{E}_\perp^-(\omega)\vec{E}_\|^-(\omega) \ , \quad (1.58)$$

où $\vec{E}_\perp^-(\omega)$ est la composante du champ électrique incident selon la normale à la surface, $\vec{E}_\|^-(\omega)$ la composante parallèle à la surface. Les exposants $+$ et - indiquent une convention généralement utilisée où $E(\omega)$ est évalué à l'intérieur du matériau et $P_s(2\omega)$ à l'extérieur. Les termes $\chi^{(2)}_{s.,..}$ sont les tenseurs non-linéaires effectifs liés à la rupture de symétrie en surface. Cette polarisation est qualifiée de <u>locale</u>, puisqu'elle ne dépend que du champ d'excitation en le point $\vec{r}$ considéré. Puisqu'il s'agit d'un effet restreint à la surface d'un objet, il est logique de l'observer dans des nanostructures plasmoniques en raison de la forte localisation du champ au voisinage de la surface du métal.

Une deuxième origine de non-linéarité d'ordre 2 dans une nanostructure métallique peut s'expliquer à l'aide d'un modèle hydrodynamique du déplacement des électrons libres. En effet, en raison de la localisation importante des champs et d'une dynamique d'oscillation collective, leur équation du mouvement doit tenir compte d'effets collectifs comme la force de convection selon :

$$m\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + m(\vec{v}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{v} = -e\vec{E} - e\vec{v} \times \vec{B} \ . \quad (1.59)$$

Pour la force de Lorentz, une interprétation physique de la non-linéarité est que le champ magnétique important incurve la trajectoire des électrons, créant une dynamique d'oscillations transverses à la polarisation du champ électrique incident à une fréquence différente de la fréquence de forçage ; cet effet du champ magnétique est illustré sur la figure 1.11 (b). Après simplification mathématique, et en considérant que la vitesse des électrons est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique incident en première approximation, le terme de convection et la force magnétique peuvent être unifiés en un seul terme équivalent à une polarisation non-linéaire proportionnelle à $\gamma_b \overrightarrow{\text{grad}}\left(\vec{E}(\vec{r},\omega)\vec{E}(\vec{r},\omega)\right)$, γ_b désignant l'équivalent du tenseur non-linéaire volumique appliqué cette fois-ci au *gradient* du carré du champ électrique incident. Ce terme est qualifié de <u>non-local</u> puisque dépendant de la variation de E^2 autour d'un point $\vec{r}$ donné, contrairement aux contributions de surface locales dont 2 sont représentées sur la figure 1.11(a).

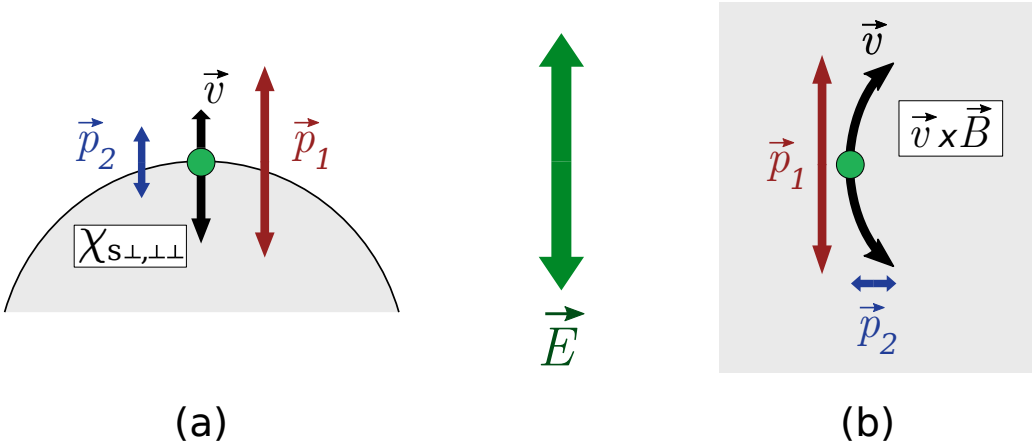


FIGURE 1.11 – Oscillations d'un électron et exemples d'origine de la réponse optique non-linéaire du second-ordre dans une nanoparticule plasmonique centrosymétrique. (a) Brisure locale de la symétrie d'inversion au voisinage de la surface, induisant notamment un terme $\chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp}$. (b) Courbure de l'oscillation des électrons sous l'influence du champ magnétique, générant un dipole $\vec{p}_2(2\omega)$ dans la direction orthogonale à l'oscillation linéaire $\vec{p}_1(\omega)$.

Ainsi, en plus d'amplifier localement un champ électrique incident à son voisinage et ainsi favoriser des processus non-linéaires dans des nanocristaux à proximité, une nanoparticule métallique est elle-même génératrice de champs non-linéaires du second ordre en raison des deux types de phénomènes introduits ici et représentés sur la figure 1.11.

L'essentiel

- Dans un métal, l'oscillation collective des électrons libres présente une fréquence de résonance ω_p, en dessous de laquelle $\Re(\varepsilon_r)$ est négative.
- Les transitions interbandes induisent aussi des résonances pour les électrons de valence responsables d'une forte absorption.
- Pour des nanoparticules, des résonances apparaissent en raison de la taille finie et de la différence d'indice optique avec l'environnement.
- La théorie de Mie prévoit une évolution de ces résonances en fonction de la taille et de la forme d'une particule, ainsi que l'apparition de résonances multipolaires.
- Le substrat peut modifier le diagramme de rayonnement d'une particule.
- Malgré une symétrie d'inversion, des nanoparticules plasmoniques présentent une réponse non-linéaire d'ordre 2 issue de contributions locales et/ou non-locales, en raison du confinement des champs et de la brisure de symétrie à l'interface avec l'environnement.

1.3 Les structures hybrides antennes plasmoniques - cristal non-linéaire

Nous avons vu précédemment que certains matériaux présentent une réponse optique non-linéaire par rapport au champ incident, dont l'intensité diminue fortement lorsque la taille du matériau est réduite. D'autre part, nous avons étudié la réponse diélectrique des métaux, qui sous certaines conditions présentent des résonances plasmons dans le domaine du visible, ainsi que la modification de celles-ci à l'échelle nanométrique en des résonances plasmons de surface localisés, lesquelles s'apparentent à des modes d'oscillation collective des électrons de conduction du matériau à la surface du nano-objet. Ce mode de résonance s'accompagnant d'une augmentation du champ au voisinage de l'objet, ainsi que d'une modification du diagramme de rayonnement capable de propager plus efficacement les champs générés localement vers le champ lointain, la combinaison de ces deux types de phénomènes physiques est une piste intéressante pour créer des structures hybrides antenne plasmonique - matériau diélectrique non-linéaire, capables d'améliorer l'efficacité totale de conversion du champ incident au sein du matériau non-linéaire.

Cette idée simple s'accompagne cependant de plusieurs défis à relever. Tout d'abord, la taille nanométrique de chaque composant implique que le champ ne peut être calculé localement de façon analytique, nécessitant de fait l'utilisation d'outils de calculs numériques capables d'associer plusieurs phénomènes électromagnétiques différents à la fois (résonances plasmons, non-linéarité du diélectrique, non-linéarité du métal, influence du substrat...). De plus, du point de vue de la réalisation pratique de ces nano-structures, la partie métallique et la partie diélectrique doivent être suffisamment proches pour associer leurs effets à cause de l'évanescence rapide des champs au delà de la surface du métal, ce qui implique une proximité importante entre les deux parties de l'ordre de quelques nanomètres, et par conséquent nécessite un protocole de fabrication très délicat et rigoureux. Dans cette partie nous allons étudier l'idée même de ce type de structures hybrides, en commençant par un bref panorama de travaux similaires d'associations hybrides, puis en présentant l'outil numérique développé dans l'équipe et capable d'intégrer tous les phénomènes physiques en jeu dans les différents éléments des structures hybrides.

1.3.1 Structures hybrides : un état des lieux

Utiliser la résonance plasmon-polariton de films ou de nanoparticules métalliques pour améliorer l'efficacité d'autres phénomènes électro-magnétiques est une idée apparue et utilisée depuis plusieurs décennies, notamment suite à la découverte de la spectroscopie Raman à effet de surface [28, 67, 68] (ou Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) en étudiant le spectre Raman de la pyridine en contact avec une électrode d'argent, puis de l'observation de la fluorescence améliorée par effet plasmonique [27, 69–73] (ou Plasmon-Enhanced Fluorescence), entre autres phénomènes [74]. Ces effets sont en partie dûs à la modification de l'environnement électromagnétique de ces molécules en présence d'un matériau présentant une résonance plasmon de surface, ce qui influe sur les probabilités de transition entre niveaux électroniques [25] et peut en retour être utilisé comme moyen pour imager optiquement des structures plasmoniques à l'aide de molécules uniques [75]. Cet effet peut aussi être interprété comme une modification du facteur de Purcell des transitions électroniques des molécules considérées [76], ce qui explique l'intérêt récent de systèmes intégrant des structures plasmoniques avec des boîtes quantiques [26, 77]

notamment pour réaliser des sources à photons uniques (voir figure 1.12(a) à (c)).

Une autre piste consiste à chercher à utiliser l'effet d'exaltation local du champ au voisinage d'une structure plasmonique pour exalter des phénomènes non-linéaires. Ce domaine a cependant fait l'objet de nombreuses controverses, démonstrations et contre-vérifications. Ainsi, certains auteurs [78] supposaient avoir observé la génération de plasmons - polaritons de surface dans un film d'aluminium déposé sur un cristal de quartz par une excitation non-linéaire due aux effets combinés de la résonance plasmon à la fréquence fondamentale utilisée et à la non-linéarité intrinsèque du quartz ; ces résultats ont cependant été réinterprétés comme la seule non-linéarité intrinsèque du film métallique par la suite [29], tandis qu'un quasi-accord de phase entre un mode de résonance plasmon-polariton de surface et la SHG émise par un cristal non-linéaire (KDP) a effectivement été mesuré. Les auteurs de l'article [29] ont en outre démontré que la non-linéarité observée provenait à la fois du matériau non-linéaire et du film plasmonique, une source dominant l'autre selon la polarisation de la lumière émise mesurée. Cette voie de recherche a alors été un temps mise de côté, privilégiant l'étude de l'influence des résonances plasmons de surface sur la non-linéarité... du matériau plasmonique lui-même [79].

De nouvelles études ont relancé l'intérêt de structures hybrides pour améliorer le rendement de conversion non-linéaire d'un matériau, avec un film en polymère sur une couche mince d'or et un substrat de verre [80] ou un assemblage multi-couches de films organiques avec des nanoparticules métallique [81] en études SHG, et plus généralement dans des assemblages de types métamatériaux, des matériaux en couches bidimensionnelles nanostructurées (ici hétérogènes) [82]. Des matériaux semi-conducteurs, dont le tenseur $\chi^{(2)}$ présente des valeurs maximales pouvant dépasser 100 pm/V dans le domaine infrarouge, ont ensuite été associés à des structures plasmoniques dans des métamatériaux pour la SHG [83], ou avec des formes en anneaux coaxiaux [84, 85] pour améliorer respectivement la SHG et la THG (génération de troisième harmonique) dans ces matériaux.

Suite à ces démonstrations de principe, une nouvelle architecture dite cœur-coquille a été très étudiée, avec des boîtes quantiques [86], des particules luminescentes [87] ou encore des matériaux non-linéaires recouverts de métal comme un pavé de niobate de lithium recouvert d'argent pour la SHG [88], ou du titanate de baryum recouvert d'or, pour la SHG [89] (voir figure 1.12(d) et (e)) ou plus récemment pour la différence de fréquence et l'amplification paramétrique optique [38].

Une autre solution possible pour améliorer le rendement de conversion optique d'une nanostructure consiste à utiliser des structures plasmoniques à la fois comme résonateur local et comme antenne pour radier le champ produit vers le champ lointain. Ce principe a d'abord été appliqué avec une architecture cœur-coquille [90–92], qui consiste à recouvrir un matériau diélectrique (optiquement actif ou non) avec du métal, dont l'épaisseur est optimisée pour contrôler les résonances plasmoniques. Cette idée a été réalisée et étudiée avec succès pour la SHG d'abord avec du titanate de baryum recouvert d'or [89], puis avec du niobate de lithium recouvert d'argent [88], et plus récemment appliqué à la différence de fréquence et l'amplification paramétrique optique toujours avec du titanate de baryum recouvert d'or [38]. Les conclusions sont cependant mitigées avec ces structures quant au rôle de la non-linéarité du matériau "cœur" pour l'amplification de la réponse non-linéaire totale mesurée avec la "coquille" de métal, les observations pouvant aussi être expliquées avec uniquement la non-linéarité de la coquille de métal. En outre, la modification des résonances plasmon ne peut être contrôlée aisément, puisque ces structures sont généralement issues d'une fabrication chimique ne permettant qu'un type de structure donné

(rapport d'aspect, morphologie...) avec une épaisseur variable, alors que les résonances sont très dépendantes de la géométrie exacte.

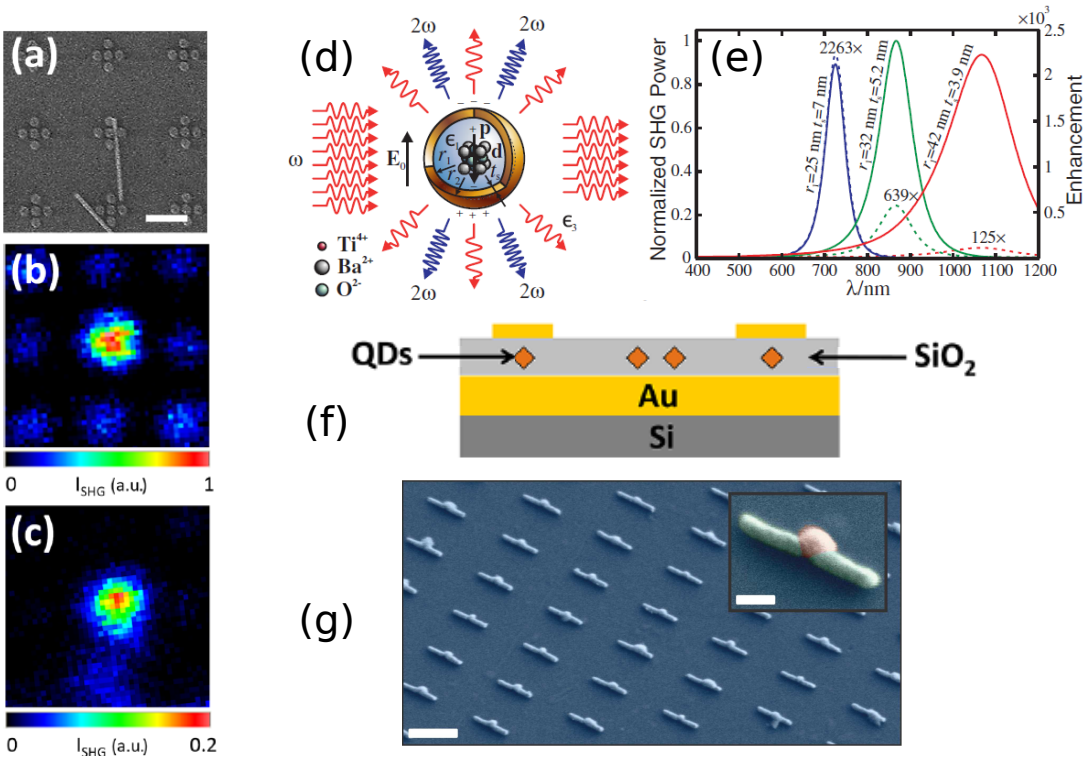


FIGURE 1.12 – Exemples de structures hybrides issus de la littérature. (a) à (c) : hybride or-nanofil de ZnO, imagée en SHG en (b) et (c) à 780 et 805 nm respectivement (échelle : 500 nm), issu de [37]. (d) et (e) : structure cœur-coquille en or et $BaTiO_3$, avec en (e) la résonance plasmon visible en SHG pour différentes épaisseurs d'or, issu de [89]. (f) : boîtes quantiques dispersées dans du verre, disposées sur une matrice de silicium et d'or et recouvertes de disques en or pour augmenter leur taux d'émission spontanée, issu de [26]. (g) : structures hybrides lithographiées or-ITO, présentant une efficacité importante en THG (échelle 500 nm et 100 nm en insert), issu de [93].

Le même principe de base (utiliser une structure plasmonique comme résonateur et antenne pour un matériau non-linéaire) a ensuite été adapté à une autre configuration avec une ou plusieurs antennes plasmoniques positionnées près d'un matériau non-linéaire sous la forme d'une nanoparticule, à l'image de la figure 1.12(g). Appliqué en premier lieu avec succès à l'optique du troisième ordre [31, 33, 93, 94], des expériences ont été menées il y a quelques années pour la SHG avec des boîtes quantiques [95, 96] ou du niobate de lithium [36]. Cependant, tandis que Metzger et al. [93] attribuent l'augmentation du signal non-linéaire à la modification des propriétés diélectriques de l'environnement des antennes plasmoniques (et non à la non-linéarité du diélectrique), et que Hentschel et al. [36] soulignent l'ambiguité des résultats, Zhou et al., Utikal et al. et Aouani et al. [31, 33, 94] concluent que leurs observations ne sont compatibles qu'avec l'existence de la non-linéarité dans le matériau diélectrique utilisé, Aouani et al. obtenant ainsi 6 ordres de grandeur d'augmentation du signal de THG émis par des antennes d'or lorsqu'un cylindre d'ITO est placé entre elles. D'autres expériences abondent dans le sens de cet article, mettant en évidence une augmentation significative en SHG [34, 37] et en luminescence avec des conditions de double résonance à l'excitation et à l'émission [97]. Là encore, ces

résultats seront partiellement remis en question par des observations ultérieures sur des ensembles de particules, qui indiquent que l'effet dominant expliquant l'augmentation de SHG dans de telles structures provient du changement des propriétés optiques linéaires [35], tandis qu'une autre étude sur des particules colloïdales juxtaposées [38] se révèle peu concluante en ne prenant pas en compte la non-linéarité des particules d'or, et en comparant des particules dont l'orientation cristalline est inconnue.

En somme, la littérature montre que des effets d'exaltation d'un processus non-linéaire dans un matériau peuvent être rendus plus efficaces en disposant des structures plasmoniques dans leur voisinage immédiat, soit en couche, soit avec des particules ou des antennes. Les résultats peu concluants ou non concluants montrent en revanche que ces effets peuvent être annulés selon la configuration adoptée, voire dominés par la non-linéarité des structures plasmoniques elles-mêmes, en fonction notamment de l'orientation individuelle des matériaux entre eux [36, 38]. En outre, des études sur des antennes plasmoniques seules ont montré que les effets d'exaltation de champ local peuvent s'annuler entre deux antennes plasmoniques pour la SHG [98] en raison des effets de déphasage entre les courants non-linéaires des antennes. Pour pouvoir réaliser et observer des structures plasmoniques hybrides optimisées, il apparaît alors nécessaire de développer un outil de simulation capable de tenir compte, dans un même calcul, des effets non-linéaires présents dans tous les matériaux présents, de l'environnement diélectrique dans leur voisinage, ainsi que du rayonnement du champ local vers le champ lointain, et ce à l'échelle de la nano-structure unique. La fabrication de ces structures nécessite en outre une précision importante, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, afin d'obtenir des résonances aux longueurs d'onde souhaitées et avec le positionnement envisagé.

1.3.2 Simulations numériques par éléments finis

À l'échelle de la centaine de nanomètres, les équations de Maxwell deviennent très complexes à résoudre analytiquement puisque les tailles caractéristiques sont du même ordre ou inférieur à la longueur d'onde visible considérée. En outre, les champs non-linéaires générés dans des structures peuvent provenir de différents phénomènes, de la non-centrosymétrie dans des matériaux diélectriques à la brisure locale de symétrie et à la courbure d'oscillation dans des nanoparticules plasmoniques. Pour tenir compte de tout cela, un ensemble d'outils numériques ont été développés dans l'équipe par G. Bachelier ainsi qu'avec la thèse de G. Laurent pour obtenir une évaluation quantitative des champs générés, produits et rayonnés dans une nanostructure donnée. Ils associent un module de calcul par éléments finis, implémenté sous le logiciel Comsol Multiphysics, à des calculs analytiques de propagation des champs sous Matlab. Je présente ici l'organisation de ces différents modules entre eux, en suivant le chemin de la lumière dans les expériences comme illustré sur la figure 1.13, avec des éléments pour comprendre leur principe général de fonctionnement.

En premier lieu, on définit la source de lumière utilisée dans les expériences en spécifiant ses caractéristiques physique telles que la polarisation du ou des champ(s) incident(s) ou le type de faisceau utilisé : faisceau gaussien ou onde plane, mode transverse, moment angulaire orbital etc. L'amplitude de ces champs est également déterminée, et une phase relative entre ces champs peut aussi être prise en compte. Cette étape est intégralement réalisée avec le logiciel Matlab.

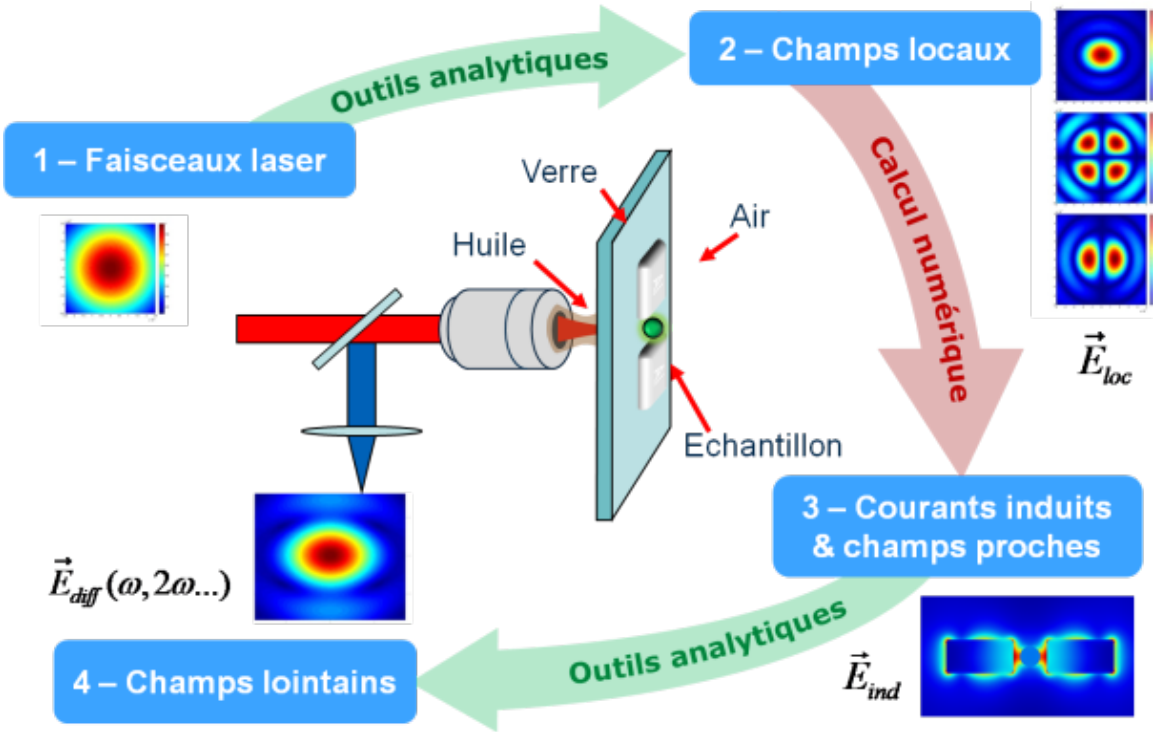


FIGURE 1.13 – Représentation de l'architecture des programmes de calcul numérique, basée sur le chemin de la lumière dans les expériences. Le champ lointain rayonné $\vec{E}_{diff}$ peut être "mesuré" en transmission comme en réflexion, à n'importe quelle longueur d'onde ou polarisation.

Ensuite, chaque faisceau d'excitation est analytiquement focalisé vers l'échantillon étudié avec un programme sous Matlab en spécifiant l'ouverture numérique, la distance de travail et l'indice optique du substrat utilisé dans les expériences. Le but étant l'étude de structures nanométriques individuelles, la configuration utilisée est la microscopie à immersion en réflexion déjà introduite dans la partie 1.2.3. L'ouverture numérique étant très importante, de l'ordre de 1.3, chaque faisceau d'excitation est très fortement focalisé à une échelle de l'ordre de la longueur d'onde, ce qui implique que le champ électrique incident doit être calculé vectoriellement pour chaque longueur d'onde et en tout point de l'espace au voisinage de la structure étudiée. La divergence des faisceaux ainsi que la permittivité diélectrique de chaque matériau présent (substrat, huile d'immersion, structure, environnement...) sont intégrées au calcul, réalisé également sous Matlab. La figure 1.14(a) montre un exemple de calcul de champ proche à la longueur d'onde d'excitation (850 nm) d'une structure hybride aluminium - cristal non-linéaire tenant compte de tous les paramètres discutés ici.

En ce qui concerne la nanostructure étudiée, sa géométrie est définie à l'aide du logiciel Solidworks avant d'être intégrée au module de calcul numérique. Pour tenir compte des imperfections des structures étudiées, les bords des structures sont arrondis sur plusieurs nanomètres afin d'éviter des effets de pointe irréalistes, tandis qu'une couche d'accroche (TiO2, Cr, ...) peut être ajoutée au substrat et/ou à la structure. Les paramètres géométriques entrés dans la définition sont issus de caractérisations expérimentales obtenues grâce à la microscopie électronique ou par force atomique.

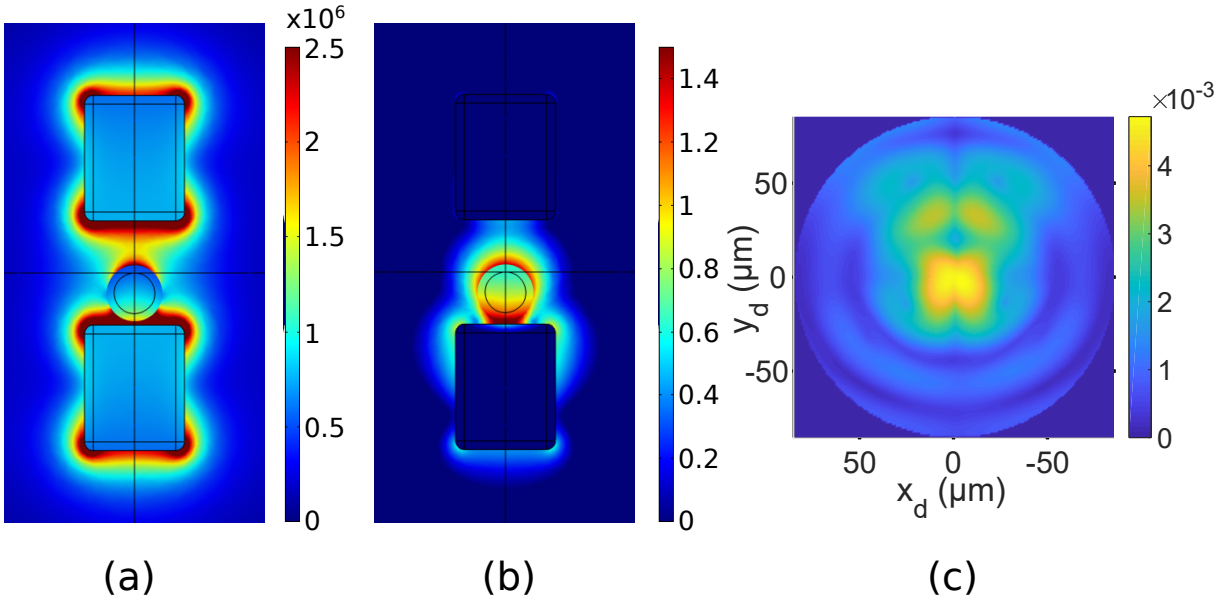


FIGURE 1.14 – Exemples de structure hybride simulée pour la SHG, avec les amplitudes (a) du champ proche à ω à 850 nm, (b) du champ proche à 2ω et (c) du champ à 2ω sur le détecteur considéré (unités arbitraires).

Le cœur du programme numérique réside dans le module de calcul numérique, capable d'évaluer les courants linéaires ou non-linéaires, dans et en-dehors de l'objet étudié, en tenant compte des processus physiques mis en jeu. Il se base sur un module réalisé avec le logiciel Comsol Multiphysics, qui utiliser une résolution par éléments finis et auto-consistante du champ et des courants induits par la ou les excitation(s) électromagnétique(s). Le logiciel Comsol ayant amélioré la prise en compte des interfaces entre matériaux, ce module bénéficie des avantages usuels de la méthode par éléments finis que sont la flexibilité des géométries utilisées, la relative simplicité de la programmation associée, et une bonne précision de la solution calculée pour un maillage suffisamment fin de la structure. La figure 1.14(b) montre un exemple de champ à 2ω obtenue sur la structure hybride, où on remarque une forte localisation des champs non-linéaires dans et autour du cristal du côté de l'antenne du bas.

Les champs induits étant calculés, l'étape suivante consiste à rayonner et propager ces champs vers l'extérieur et les détecteurs. Cette partie est de nouveau analytique et réalisée sous Matlab, puisqu'elle consiste à utiliser des fonctions dyadiques ou fonctions de Green reliant le champ émis par un dipole en un point $\vec{r}$ et un temps t et sa propagation et détection en un point $\vec{r'}$ du détecteur et un temps t'. D'autres opérateurs sont ajoutés pour le calcul de ces fonctions afin de tenir compte des pertes optiques et de détection, du filtrage spectral, de la projection en polarisation, ainsi que de la collimation et la focalisation des faisceaux. Une fois propagés, les photons arrivent aux détecteurs comme sur la figure 1.14(c) qui représente l'amplitude du champ sur toute la surface du détecteur (en forme de disque). Cette image montre clairement que la prise en compte de la taille finie des détecteurs a son importance L'intégrale de ces fonctions sur l'ensemble de la nanostructure étudiée et la surface du détecteur donne alors l'intensité du signal optique mesurée par le détecteur considéré. Il est ici important de souligner que ce mode de calcul préserve la cohérence des sources non-linéaires entre elles : des effets d'interférence sont donc également prédictibles avec cette technique de calcul.

L'ensemble de ces fonctionnalités permet ainsi de simuler intégralement la réponse optique linéaire et/ou non-linéaire d'une nanostructure individuelle en tenant compte des conditions expérimentales réelles, et ce de façon quantitative. Cet outil ouvre ainsi la porte à l'optimisation de la géométrie des différentes composantes d'une structure donnée, ainsi que de comparer l'efficacité totale d'une structure à l'autre, d'une longueur d'onde à l'autre, et même d'un matériau à l'autre.

L'essentiel

- La littérature fournit des exemples de structures hybrides plasmoniques de divers types, utilisées notamment pour des effets non-linéaires.
- Pour l'ordre 2, l'effet linéaire d'augmentation locale du champ et la non-linéarité intrinsèque des structures plasmoniques ne sont pas clairement attribués à l'augmentation de l'efficacité non-linéaire observée.
- Nous avons développé dans l'équipe des outils de simulation numérique pour prédire quantitativement les effets et contributions de chaque élément, afin de concevoir des structures hybrides optimisées pour la SFG et la SPDC.

Conclusion

La miniaturisation des composants optiques non-linéaires en vue de leur intégration s'accompagne d'une perte d'efficacité importante. L'idée de compenser cet effet en associant des antennes plasmoniques à des matériaux non-linéaires est pertinente dans ce contexte, afin d'améliorer l'efficacité du rayonnement du champ local vers le champ lointain, d'utiliser des modes de résonances pour augmenter le champ au voisinage des antennes, ainsi que de privilégier l'efficacité d'un phénomène par rapport à d'autres en modifiant le spectre des résonances plasmons de surface localisés. Les résultats contrastés relatés dans la littérature conduisent cependant à la prudence, et ont incité à développer un ensemble d'outils de simulation à la fois analytiques et numériques (méthode par éléments finis) afin de tenir compte de tous les phénomènes présents, y compris la non-linéarité des structures plasmoniques elles-mêmes. Ces travaux ouvrent ainsi la voie à une étude expérimentale des propriétés non-linéaires en SHG voire en SPDC de ce type de structures hybrides, en utilisant les simulations pour optimiser a priori les structures.

Acronymes utilisés

- DFG (*Difference Frequency Generation*) : génération de fréquence différence.
- KTP (*Kaliumtitanylphosphat*) : cristal de titanyl phosphate de potassium.
- OPG (*Optical Parametric Generation*) : génération paramétrique optique.
- SFG (*Sum Frequency Generation*) : génération de fréquence somme.
- SHG (*Second Harmonic Generation*) : génération de second harmonique.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique.
- THG (*Third Harmonic Generation*) : génération de troisième harmonique.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

L'étude expérimentale de nanostructures individuelles pour l'optique non-linéaire présente plusieurs défis importants, déjà perceptibles à partir de la description des processus dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, je vais faire le lien entre l'approche théorique et l'observation expérimentale proprement dite, en m'intéressant particulièrement au montage expérimental que j'ai contribué à élaborer, mettre en place et interfacer sous Labview. En partant des phénomènes physiques étudiés et leurs spécificités, je présente les solutions adoptées pour chaque partie clé du montage, puis je m'intéresse au pilotage informatisé via une interface Labview spécifiquement développée, en détaillant pour finir le fonctionnement de l'algorithme d'optimisation autonome utilisé dans les expériences.

2.1 Motivations et objectifs du montage optique

L'optique a ceci de fascinant qu'elle permet à la fois d'observer des objets à distance, sans trop les perturber ni les contraindre, et d'induire en eux des phénomènes qui n'existeraient pas sans la présence d'une excitation lumineuse. C'est donc tout autant un domaine d'exploration que d'expérimentation, avec une richesse considérable de phénomènes physiques et/ou chimiques accessibles, ce qui en fait encore aujourd'hui un domaine de recherche actif après des siècles de progrès et de découvertes.

Le montage expérimental que j'ai contribué à développer et implémenter a été imaginé comme un "couteau suisse" de l'optique linéaire et non-linéaire, utilisé pour induire et étudier des phénomènes physiques divers au sein de particules individuelles de taille sub-micrométrique. L'objectif est de pouvoir passer d'une configuration expérimentale adaptée à un phénomène particulier à une autre, en n'ayant qu'à basculer un ou deux miroir(s) pour ce faire. En particulier, l'objet d'étude principal de ma thèse est l'étude du cas dégénéré de la génération de fréquence somme (SFG), appelé alors génération de second harmonique (SHG), ainsi que la fluorescence paramétrique (SPDC) dans des nanostructures individuelles. Du fait des différentes longueurs d'onde possibles à utiliser et étudier lors des expériences, le dispositif expérimental doit respecter le schéma de principe de la figure 2.1, chaque chemin optique étant dédié à une plage de longueur d'onde en excitation (rouge ou vert) ou en détection (marron ou bleu). Une telle plate-forme d'étude multi-physique est à ma connaissance une première dans ce domaine.

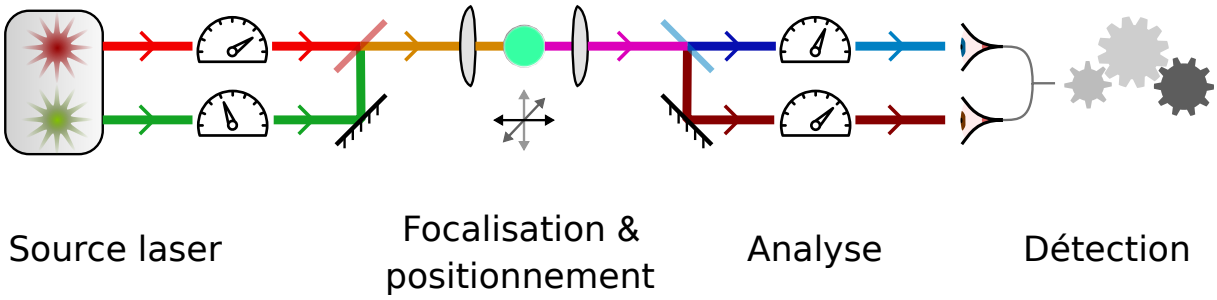


FIGURE 2.1 – Diagramme simplifié du montage expérimental pour toutes les configurations possibles envisagées, les flèches indiquant le sens de propagation de la lumière. Chaque chemin optique en couleur symbolise un type de faisceau : le rouge et le vert correspondent à l'excitation à respectivement grande et courte longueur d'onde, tandis que le marron et le bleu correspondent aux chemins de détection à grande et courte longueur d'onde.

Pour identifier les éléments clé qui caractérisent le montage optique et ses paramètres à régler, revenons un instant sur l'équation d'évolution de la SFG dans un cristal non-linéaire de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$. Pour des ondes incidentes d'intensité I_1 et I_2, de fréquences ω_1, ω_2, une onde générée de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, et les polarisations respectives $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$, l'intensité instantanée générée après une distance L dans le cristal macroscopique vaut :

$$I_3(L) = \frac{\omega_3^2}{2n(\omega_1)n(\omega_2)n(\omega_3)\varepsilon_0 c^3} \left(\vec{u}_3.\chi^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) : \vec{u}_1\vec{u}_2\right)^2 I_1 I_2 \mathrm{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) L^2 \ , \quad (2.1)$$

où Δk est le désaccord de phase $k(\omega_3) - k(\omega_1) - k(\omega_2)$. Pour augmenter le rendement de conversion dans le cas d'un cristal de taille fixe et petite devant les longueurs d'onde en jeu, 4 méthodes sont possibles en ne jouant que sur les paramètres d'excitation présents dans la formule 2.1 :

(i.) modifier la/les longueur(s) d'onde d'excitation ω_1, ω_2 ;

(ii.) contrôler la polarisation de chaque faisceau pour exploiter la composante maximale du tenseur $\chi^{(2)}$;

(iii.) utiliser des faisceaux impulsionnels ;

(iv.) améliorer la focalisation des deux faisceaux incidents.

Le point (i) nécessite une source laser accordable en longueur d'onde, avec en outre la possibilité d'utiliser deux faisceaux simultanément. La méthode (ii) implique que les faisceaux d'excitation possèdent une polarisation linéaire définie et contrôlable. La méthode (iii) impose logiquement l'utilisation d'une source laser impulsionnelle, et ce pour les deux longueurs d'onde d'excitation. La méthode (iv) suggère enfin d'augmenter l'ouverture numérique de l'objectif utilisé pour focaliser le plus possible les faisceaux d'excitation, dans les limites de Δk assez faible pour respecter la condition d'accord de phase.

En outre, l'analyse des signaux lumineux recueillis est nécessaire pour caractériser les phénomènes en jeux et les discriminer d'autres phénomènes luminescents, par exemple la fluorescence dans le cas d'expériences de SPDC. Toutes ces contraintes ont finalement dirigé la conception et la disposition du dispositif expérimental réalisé, que je présente ci-après dans les grandes lignes.

2.2 Implémentation du montage et choix effectués

Dans cette partie j'introduis le montage expérimental proprement dit, en montrant en quoi son implémentation répond aux recommandations formulées dans la partie 2.1. En suivant le chemin de la lumière illustré sur le diagramme de la figure 2.1, je présente pas à pas les éléments clé du montage visible sur la photo 2.2 qui, mis ensemble, permettent l'observation optique de nanostructures uniques :

- la source laser et ses éléments de réglage,
- la focalisation sur et le positionnement de l'échantillon par rapport au laser,
- l'analyse des signaux optiques produits par l'échantillon,
- enfin la détection proprement dite des signaux optiques.

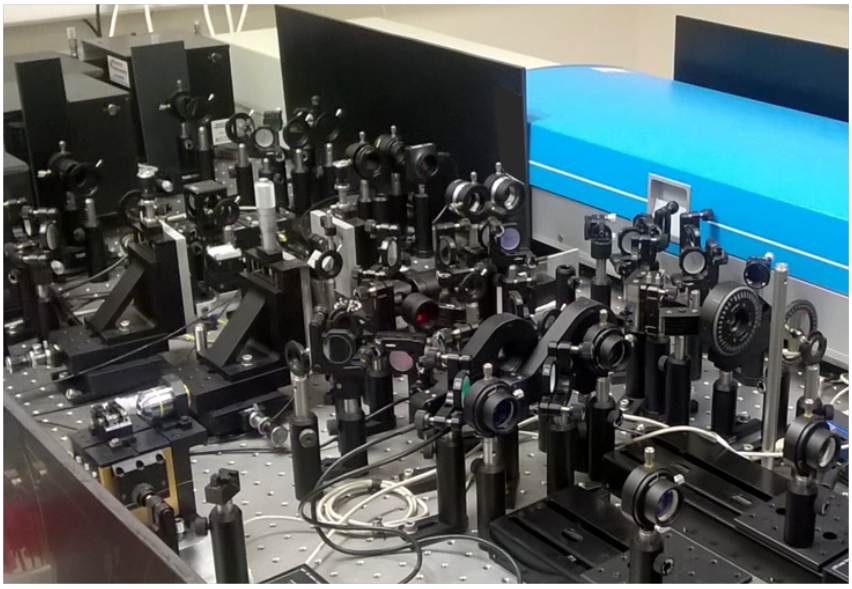


FIGURE 2.2 – Photo du montage expérimental polyvalent développé et utilisé.

2.2.1 La source laser

L'introduction sur l'optique non-linéaire dans le premier chapitre a mis en évidence la nécessité d'utiliser des champs électromagnétiques d'excitation intenses pour obtenir des intensités optiques non-linéaires significatives, justifiant l'usage de faisceaux lasers impulsionnels. De plus, différentes plages de longueurs d'onde sont requises selon le processus étudié, voire l'utilisation de plusieurs faisceaux simultanément dans le cas de la SFG non-dégénérée. Une réflexion importante a donc été lancée pour sélectionner la source laser la plus appropriée aux expériences.

Si plusieurs types de laser sont possibles, tels des lasers GaAlAs ou Alexandrite, la nécessité d'avoir plusieurs faisceaux à plusieurs longueurs d'onde simultanément et de disposer d'un continuum de longueurs d'onde accessibles entre 370 et 1100 nm rend impossible l'utilisation d'une seule source laser mono-élément, aucune source laser ne pouvant couvrir à elle seule cette plage spectrale. Pour parer à ce problème, un système optique secondaire peut être associé à une source laser impulsionnelle pour convertir le faisceau

primaire par SHG et fluorescence paramétrique, et ainsi satisfaire les besoins de l'expérience en cours. Un tel système est disponible commercialement auprès de Spectra Physics sous la forme d'un oscillateur paramétrique optiqué ou OPO ("Inspire"), pompé par une source laser Titane-Saphire (ou Ti :Sa) accordable entre 690 et 1040 nm ("Maitai"). Le faisceau produit par ce système Ti :Sa a une durée d'impulsion typique de 100 fs, pour une période de répétition de 12.5 ns (80 MHz en fréquence), une puissance moyenne maximale de 3 W et une polarisation linéaire horizontale (extinction >500 :1), parallèle au plan de la table optique sur laquelle repose la source laser. Cette source était déjà présente sur le montage précédent pour des expériences de SHG uniquement, tandis que le système secondaire Inspire a été ajouté par la suite pour réaliser les autres expériences linéaires et non-linéaires.

Le principe de l'Inspire est d'utiliser plusieurs processus non-linéaires pour convertir le faisceau issu du MaiTai en un ou plusieurs faisceau(x) secondaire(s), et ce de façon automatisée et reproductible. Pour résumer son fonctionnement, le faisceau d'excitation passe par un cristal non-linéaire pour générer de la SHG, laquelle est de fait comprise entre 345 et 525nm. En jouant sur un miroir pivotable, celle-ci est soit récupérée telle qu'elle, soit envoyée dans une cavité OPO, laquelle utilise le faisceau produit par SHG à 410 nm pour pomper un second cristal non-linéaire en SPDC, puis le faisceau "signal" compris entre 490 et 750 nm est récupéré, tandis que le faisceau "idler" compris entre 950 et 2510 nm n'est pas récupéré dans notre montage principalement par manque de place. Chaque processus est optimisé informatiquement en jouant sur l'angle du cristal par rapport au faisceau de pompe, faisant ainsi de ce système composite MaiTai+Inspire une plate-forme automatisée générant n'importe quelle longueur d'onde entre 345 et 1050 nm (voire davantage avec l'idler), comme présenté sur la figure 2.3, sans aucune intervention manuelle.

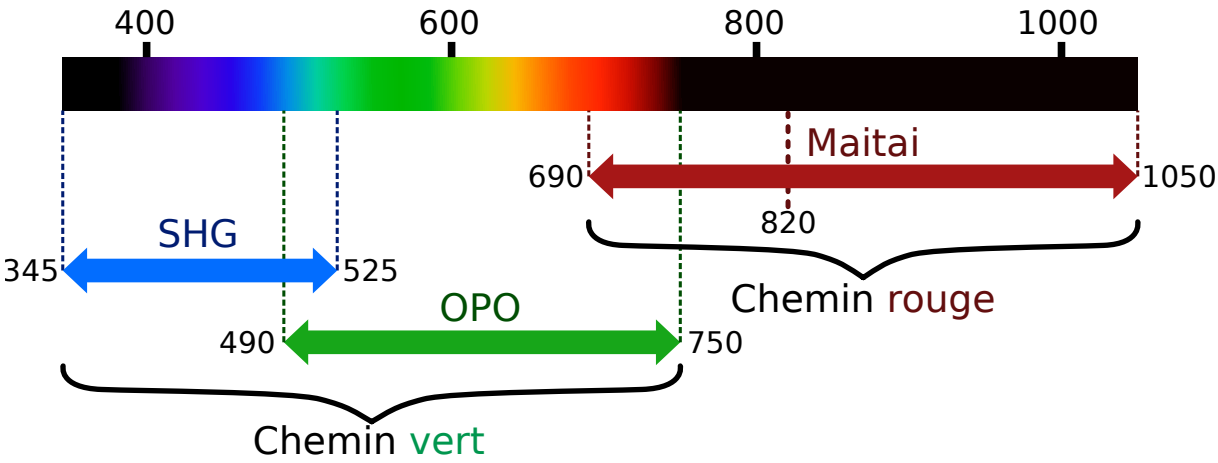


FIGURE 2.3 – Bandes spectrales couvertes par les faisceaux lasers disponibles dans l'expérience (en nm). La source laser primaire Maitai passe par un cristal non-linéaire pour générer le faisceau SHG, qui lui-même peut pomper un second cristal dans une cavité OPO dont le signal est récupéré. Deux chemins optiques sont ensuite utilisés en excitation, l'un dédié aux grandes longueurs d'onde avec le MaiTai (chemin "rouge"), l'autre en courtes longueurs d'onde avec le faisceau SHG et le faisceau signal de l'OPO (chemin "vert"). L'ensemble permet de couvrir une large bande spectrale de façon continue.

Ces différents faisceaux sont récupérés en sortie de l'Inspire afin d'être dirigés vers l'échantillon. Conformément au schéma de principe de la figure 2.1, deux chemins optiques ont été mis en place et optimisés pour deux plages de longueurs d'onde complémentaires : un chemin "rouge" pour les longueurs d'onde du proche infrarouge du faisceau issu du MaiTai, et un chemin "vert" du proche UV au visible pour le faisceau SHG ou le faisceau signal de l'OPO. Ces deux chemins sont ensuite superposés sur un miroir dichroïque avant d'être envoyés vers le microscope. Trois remarques peuvent être faites ici :

(i.) l'OPO ne peut être utilisé que pour une plage de longueurs d'onde de faisceau SHG de 410±10 nm, correspondant à une excitation de 820±20 nm issue du MaiTai ;

(ii.) lorsque la cavité OPO est utilisée, le faisceau SHG ne peut pas être récupéré ;

(iii.) les faisceaux SHG et surtout signal de l'OPO sont faiblement déviés lorsque l'on change leur longueur d'onde, suffisamment pour dévier le point de focalisation au niveau de l'échantillon par la suite.

Le point (i.) implique que l'un des deux faisceaux d'excitation pour les expériences de SFG aura une longueur d'onde restreinte autour de 820 nm, tandis que l'autre pourra varier entre 490 et 750 nm, excluant dans ce cas la possibilité de passer continument du régime non dégénéré au régime dégénéré en longueurs d'onde. Le point (iii.) nuance la conclusion du paragraphe précédent : si n'importe quelle longueur d'onde peut effectivement être obtenue sans intervention manuelle, un balayage systématique de la longueur d'onde d'excitation est à éviter pour le faisceau signal de l'OPO en raison du décalage significatif au niveau de l'échantillon (avec les composants actuels, jusqu'à plusieurs microns de décalage dans le plan de l'échantillon), à moins de se repositionner systématiquement sur la nanostructure étudiée à chaque fois que l'on change la longueur d'onde.

Enfin, pour chaque chemin optique rouge ou vert, le faisceau est réglé en *puissance* et en *polarisation*, avec respectivement un système d'atténuation par densité optique variable et des lames demi-ondes tournables. Une ligne à retard sur le chemin rouge permet également de synchroniser les deux trains d'impulsion laser au niveau de l'échantillon, en ajustant le chemin optique parcouru au moyen de deux miroirs à 45°placés sur une platine de translation. Cet élément autorise aussi la mise en place d'expériences de type pompe-sonde [1] avec ce montage expérimental.

Toute cette source laser composite était déjà en place lors de mon arrivée en stage, grâce au travail de Guillaume Bachelier et Logi Olgeirsson.

1. Expériences "pompe-sonde" : une impulsion laser "sonde", peu puissante, est envoyée sur un échantillon avec un décalage de δt par rapport à une impulsion laser de "pompe", supposée génératrice d'un effet à étudier. Les variations provoquées sur les caractéristiques de la sonde permettent de quantifier l'évolution temporelle d'effets physiques induits dans des micro- et nano-objets comme de la relaxation thermique avec l'environnement, de la chimie photo-induite ou des modes propres de vibration acoustiques [99].

L'essentiel

- La source laser primaire délivre un faisceau impulsionnel (80 MHz, 100 fs) qui, associé à un dispositif secondaire, permet de couvrir toute la bande 350-1040 nm en excitation dans notre montage.
- Deux chemins optiques dédiés à certaines plages de longueurs d'onde ont été créés, indispensables pour les expériences de SFG.
- Chaque chemin optique permet de régler l'excitation en longueur d'onde, en puissance et en angle de polarisation linéaire.

2.2.2 Focalisation des faisceaux sur l'échantillon et nanopositionnement

Les expériences envisagées concernent l'observation d'objets individuels dont la taille moyenne est de quelques centaines de nanomètres, à l'aide de faisceau laser dans le domaine du visible ou proche infrarouge. Ce faisant, plus la taille du faisceau laser dans le plan focal sera petite, moins le risque d'un couplage avec un autre objet voisin sera élevé et meilleures seront la résolution et l'intensité des signaux mesurés ; c'est pourquoi un objectif à grande ouverture numérique paraît approprié dans notre cas.

Le principe et l'intérêt de celle-ci ont déjà été présentés dans le chapitre 1 ; pour résumer, une huile est appliquée entre un objectif spécial et le substrat de l'échantillon afin d'augmenter l'ouverture numérique et diminuer le diamètre du faisceau focalisé au niveau de la nano-structure. Au final, la microscopie en immersion permet à la fois d'améliorer la résolution spatiale et d'augmenter la quantité de lumière collectée depuis l'échantillon par rapport à une technique de microscopie avec un objectif classique.

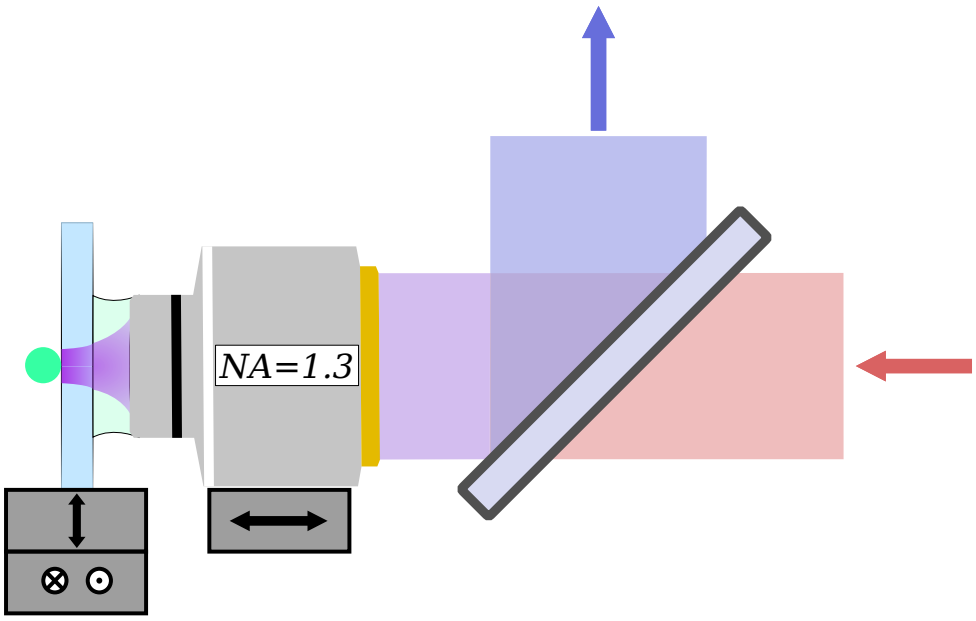


FIGURE 2.4 – Configuration expérimentale adoptée pour la microscopie à immersion avec les céramiques piézoélectriques associées, avec l'exemple de la SHG.

Pour nos expériences, nous avons choisi de travailler dans une configuration en réflexion pour le signal lumineux émis par rapport au faisceau d'excitation, comme représenté sur la figure 2.4. Ce choix s'explique par les expériences en champ proche optique prévues sur le montage, ainsi que par la proximité du substrat à plus haut indice optique qui favorise le rayonnement des structures vers le substrat et l'objectif et non vers l'air. L'emplacement des 3 cales piézoélectriques a été choisi pour permettre les expériences de microscopie en champ proche du côté des structures (à gauche sur la figure) : pour cela, la position de l'échantillon est fixée le long de l'axe optique et la position de l'objectif est ajustable. De plus, pour effectuer des translations sur l'échantillon de plus de 50 µm, des platines de translations manuelles sont disposées pour chaque axe de translation dans le plan de l'échantillon, tandis qu'une platine manuelle soutient l'objectif et permet des translation le long de l'axe optique.

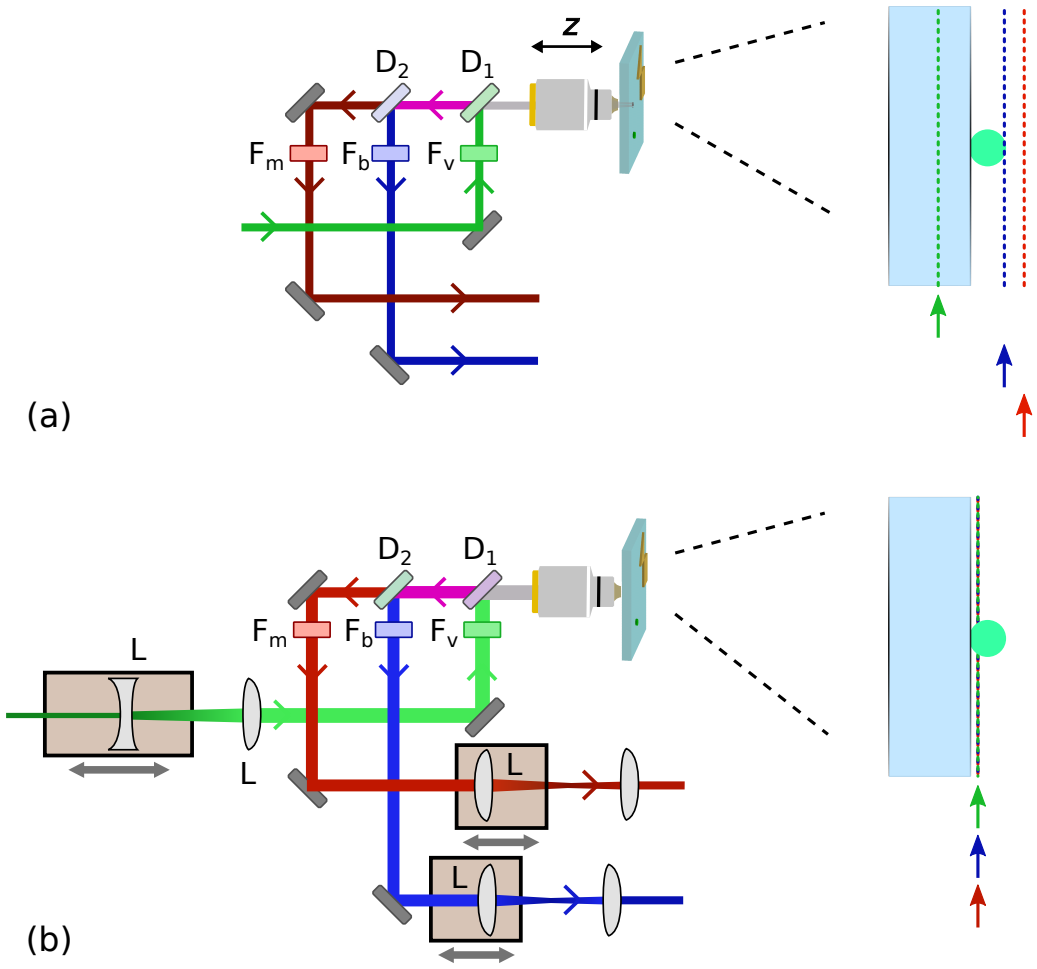


FIGURE 2.5 – (a) En configuration SPDC, en raison des aberrations chromatiques de l'objectif, les plans focaux ne sont pas superposés simultanément aux différentes longueurs d'onde. (b) Pour parer à cela, nous utilisons des télescopes qui permettent d'ajuster indépendamment la position de chaque plan focal pour chaque chemin optique (couleurs d'après la figure 2.1).

Ce choix a comme autre conséquence l'utilisation d'un seul objectif à la fois pour le(s) faisceau(x) d'excitation et la collection des signaux émis. Si le nombre de composants optiques nécessaires est réduit grâce à cela, cette situation implique que le plan de l'échantillon doit être un plan focal objet ou image pour toutes les longueurs d'onde mises

en jeu dans l'expérience, comme illustré sur la figure 2.5. L'objectif ayant des aberrations chromatiques dans la plage de longueurs d'onde 350-1040 nm (de l'ordre de 3 µm de décalage entre les plans focaux à 400 et 800 nm par exemple), il est nécessaire de pouvoir les corriger afin de rester dans des conditions optimales d'observation, sans quoi les plans ne sont pas superposés comme dans le cas de la figure 2.5(a). Pour ce faire, un système de télescope à deux lentilles dont une déplaçable a été mis en place pour chaque chemin optique d'excitation ou de collection du signal optique, comme visible sur la figure 2.5(b). En plaçant l'objectif à une position intermédiaire et fixe selon l'axe optique, il suffit alors d'optimiser la position de chaque plan focal associé à une longueur d'onde donnée en optimisant le signal émis par une structure au niveau des détecteurs. Les aberrations pouvant être significatives vers les courtes longueurs d'onde, un pré-étalonnage des télescopes permet d'estimer leur position optimale afin de commencer l'optimisation avec un signal suffisant pour être détecté.

L'essentiel

- Un objectif à immersion est utilisé pour effectuer les expériences en réflexion et avec une grande ouverture numérique.
- Chaque chemin optique possède un télescope chargé de corriger les aberrations chromatiques de l'échantillon.
- Le faisceau d'excitation restant fixé, 2 piézoélectriques permettent d'ajuster la position de l'échantillon au nanomètre près, tandis qu'un autre piézoélectrique permet le réglage fin de la position de l'objectif selon l'axe optique.
- L'objectif et l'échantillon, ainsi que leurs piézoélectriques, sont chacun montés sur des platines de translation manuelles pour les grands déplacements.

2.2.3 Analyse des signaux optiques

La lumière émise lors des processus étudiés est collectée en réflexion, puis est séparée des chemins optiques d'excitation au moyen d'une combinaison de miroirs dichroïques, avant d'être analysée et finalement détectée. J'introduis dans la suite les 3 caractéristiques importantes de l'analyse des signaux optiques que sont les différentes configurations en collection, l'analyse spectroscopique et l'analyse en polarisation.

2.2.3.1 Collection des faisceaux

L'étude des différents phénomènes physiques évoqués (SHG, SFG, SPDC) nécessite à chaque fois une configuration spécifique des différents chemins optiques, afin de combiner ou séparer les différents faisceaux en excitation ou en collection peu avant l'objectif comme représenté sur la figure 2.1. Pour parvenir à disposer d'une plateforme d'étude compacte et pouvant passer d'une configuration à une autre le plus aisément possible, nous avons élaboré une disposition qui se base sur deux emplacements de miroirs dichroïques pour toutes les expériences, en suivant les schémas de la figure 2.6.

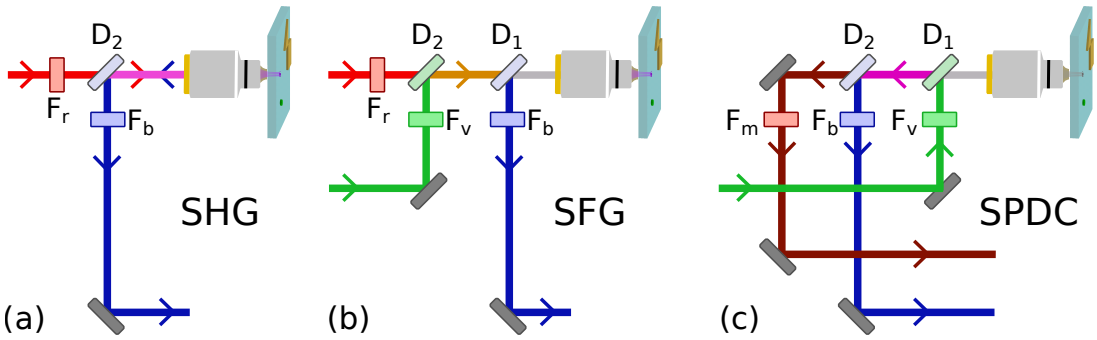


FIGURE 2.6 – Configurations expérimentales des faisceaux au niveau de l'objectif à immersion pour chaque type d'expérience : (a) SHG, (b) SFG (non dégénérée), (c) SPDC. Les miroirs dichroïques désignés par D_1 et D_2 sont interchangeables si besoin. Les couleurs correspondent aux chemins (rouge, vert, bleu, marron) de la figure 2.1, les plages de longueurs d'onde de chacun étant spécifiées dans le tableau 2.1 ci-après, conformément au miroirs dichroïques et aux filtres F utilisés.

Ces miroirs dichroïques sont des éléments qui se comportent comme un miroir ou comme une lame transparente en fonction de la longueur d'onde, leur technologie s'appuyant sur des empilements de couches diélectriques pour obtenir ce comportement. Les fenêtres de réflexion et de transmission optimales sont limitées à certaines bandes de longueurs d'onde de quelques centaines de nanomètres avec un intervalle de transition d'environ 40 nm. Des filtres passe-bandes adaptés sont également ajoutés afin d'éliminer toute trace de l'excitation laser, celle-ci endommageant à coup sûr les détecteurs ultra-sensibles. Avec ces éléments combinés, chaque chemin optique possède une gamme de longueurs d'onde adaptée au faisceau optique étudié et à l'expérience réalisée, conformément au tableau récapitulatif 2.1. Le passage d'une expérience à une autre revient alors à installer, remplacer ou pivoter un ou deux miroir(s), le reste du dispositif étant inchangé.

Expérience	Chemin rouge	Chemin vert	Chemin bleu	Chemin marron
SHG	700-1040		350-520	
SFG	800-1040	520-800	350-500	
SPDC		350-520	520-800	800-1040

TABLEAU 2.1 – Plages de longueurs d'onde pour chaque type d'expérience. Les plages sont définies par des filtres et des miroirs dichroïques choisis spécifiquement pour leurs plages de transparence et de réflexion.

2.2.3.2 Analyse spectroscopique

L'étude en longueur d'onde du signal optique émise par les échantillons est nécessaire pour caractériser les phénomènes en jeu, par exemple pour discriminer la SHG par rapport à la luminescence d'électrons chauds [100]. La sélection en longueur d'onde pour les chemins optiques bleu et marron en collection, détaillée dans le tableau 2.1, ne permet que de sélectionner des composants optiques adaptés à une plage de longueurs d'onde donnée et non d'effectuer un spectre. Ce rôle doit alors être confié à un spectromètre, chargé de décomposer les différentes longueurs d'onde de la lumière entre elles avant de les détecter. On utilise alors la diffraction d'un réseau pour séparer les longueurs d'onde selon leur angle de sortie.

Deux stratégies, illustrées sur la figure 2.7, sont ensuite possibles : soit (a) utiliser un capteur CCD pour détecter simultanément toutes les longueurs d'onde lors d'une même mesure, soit (b) sélectionner une fenêtre angulaire après le réseau et utiliser un module de comptage de photons, en tournant le réseau pour sélectionner la longueur d'onde à étudier. Si la technique (a) est la plus rapide pour effectuer un spectre en une seule mesure, les capteurs CCD ne permettent pas de mesurer des corrélations temporelles entre les temps d'arrivée de photons sur plusieurs détecteurs.

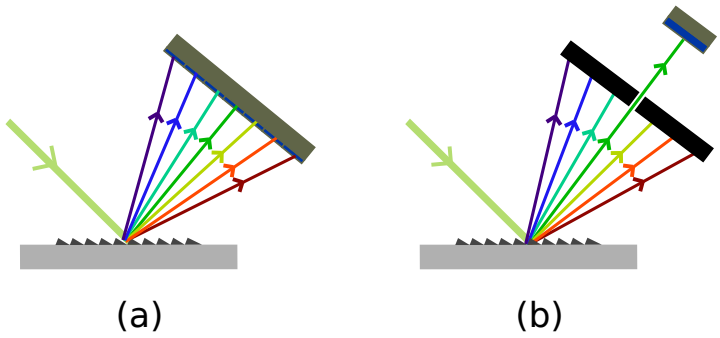


FIGURE 2.7 – Spectromètres à réseau blazé de deux types : (a) capteur CCD (spectroscopie intégrale), (b) monochromateur et capteur externe (longueur d'onde par longueur d'onde). L'inclinaison des échelons du réseau rend accessible l'intégralité de l'ordre 1 en diffraction avec un facteur de réflexion optimisé pour une plage de longueurs d'onde.

Nous avons choisi un spectromètre de type monochromateur à réseau comme illustré sur la figure 2.7(b), avec un pour chaque chemin de collection bleu ou marron. Le réseau choisi est blazé ou en échelons, avec un rendement total de 70% en intensité à 550 nm. La séparation angulaire en longueur d'onde varie également avec le pas du réseau, un réseau plus fin entraînant une séparation plus importante. Dans notre cas, nous avons choisi un pas assez grossier (150 traits par mm), correspondant à une fenêtre de sélection spectrale de 8 nm, adaptée à la largeur spectrale naturelle de notre source laser femtoseconde (8 nm).

2.2.3.3 Séparation en polarisation

La dernière caractéristique des signaux optiques que nous souhaitons analyser est la polarisation, laquelle intervient avec le tenseur diélectrique non-linéaire χ^2 d'un matériau non-linéaire. Pour étudier cela, un cube séparateur en polarisation ou Polarizing Beam Splitter (PBS) est disposé après chaque monochromateur pour séparer spatialement deux polarisations linéaires orthogonales d'un faisceau incident. Un détecteur est ensuite placé sur le chemin optique derrière chaque sortie du PBS, analysant ainsi simultanément les deux polarisations du signal incident.

Les PBS et les monochromateurs ont toutefois eux-mêmes une réponse propre en polarisation, en particulier le réseau blazé du monochromateur pour une polarisation incidente orthogonale aux traits du réseau. D'après des mesures avec une sonde puissance-mètre, la polarisation verticale subit 10% de pertes en transmission par rapport à la polarisation horizontale à cause de ces deux éléments, une différence qui doit être prise en compte dans les mesures.

L'essentiel

- Des miroirs dichroïques et des filtres permettent de séparer et filtrer les faisceaux optiques selon leurs longueurs d'onde.
- Sur chaque chemin optique de collection, un monochromateur sélectionne une fenêtre spectrale de 8 nm de large.
- Un PBS sépare enfin le signal optique selon deux axes de polarisation orthogonaux.

2.2.4 Détection des photons

Après avoir été sélectionné et analysé par les différents éléments précédents, le signal optique généré par une nano-structure reste à être effectivement détecté pour les chemins bleu et marron. Cette "pêche aux photons" est menée avec des détecteurs de photons uniques très sensibles associés à un système d'acquisition électronique, que je vais maintenant présenter l'un après l'autre.

2.2.4.1 Les détecteurs

D'après les simulations introduites au chapitre 1, l'intensité optique brute produite par les nanostructures varie de quelques milliers à quelques millions de photons par seconde. Ces chiffres sont cependant à pondérer par les pertes optiques du montage, avant même de considérer le rendement quantique de détection. D'après des mesures effectuées à plusieurs longueurs d'onde, le taux de transmission du signal optique de tout le montage est compris entre 10 et 35%. De plus, un rapport signal/bruit d'au moins 1 est nécessaire pour confirmer la détection d'un signal sans ambiguité. Enfin, la bande spectrale de détection que doivent couvrir les détecteurs s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge. En résumé, on souhaite pouvoir détecter des intensités optiques finales d'une centaine de photons par seconde avec un rapport signal/bruit d'au moins 1 après détection, et ce sur toute la gamme spectrale considérée.

Compte tenu de ces contraintes, le choix s'est porté sur des photodiodes à avalanche ou APDs de chez PerkinElmer telles que celle de la figure 2.8(a), avec un taux de bruit sombre [2] très faible et un rendement quantique acceptable ($\geq 20\%$) sur une large bande spectrale. Ces détecteurs ont en outre un temps caractéristique de réponse et une plage d'incertitude sur le temps de détection de l'ordre de la nanoseconde, ainsi qu'un temps mort avant une nouvelle détection d'environ 50 ns.

Cependant, en dépit de ces caractéristiques globalement avantageuses, le rendement quantique reste faible lorsque la longueur d'onde du signal est inférieure à 450 nm ou supérieure à 950 nm. De fait, pour une structure émettant 1000 photons par seconde au niveau de l'échantillon, une centaine environ atteindra les détecteurs, qui généreront une dizaine de signaux électriques de détections ; dans le même temps, le taux moyen de détections parasites (bruit et lumière résiduelle) vaut entre 10 et 15 Hz pour chaque détecteur. En l'état, de tels signaux optique sont donc peu aisément observables sans recourir à des techniques d'élimination du bruit, que je vais maintenant aborder.

2. Bruit sombre : faux positifs d'un photodétecteur en l'absence de toute excitation lumineuse.

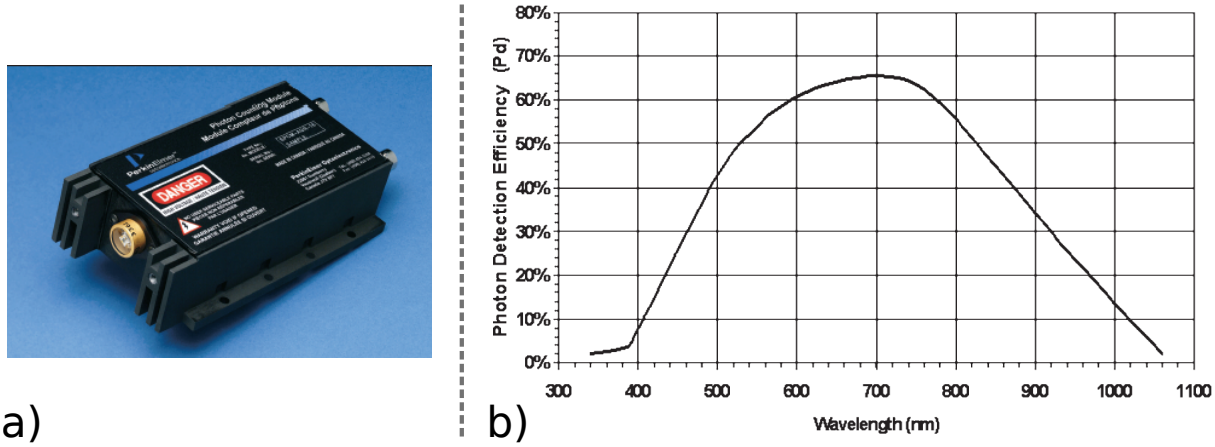


FIGURE 2.8 – **a)** Photo d'un détecteur APD et **b)** efficacité quantique associée en fonction de la longueur d'onde.

2.2.4.2 L'acquisition électronique

D'après les expériences à réaliser et les contraintes présentées ci-dessus, le système de détection doit être capable d'enregistrer simultanément les signaux provenant de 2 détecteurs de type APD en temps réel (4 dans le cas des expériences de SPDC). Deux autres éléments vont être décisifs pour implémenter une méthode de filtrage du bruit de fond des détecteurs : la quasi-instantanéité des phénomènes considérés (cohérents pour la SFG et la SPDC, inférieurs à la nanoseconde pour la fluorescence), et l'excitation laser impulsionnelle à 80 MHz. En effet, ces conditions impliquent que les signaux optiques générés à partir des impulsions laser sont eux-mêmes impulsionnels selon la même période de répétition que celle du laser. Si nous sommes capables d'avoir une résolution temporelle d'acquisition nettement inférieure à ce temps caractéristique (12.5 ns), il devient possible de faire du comptage par porte en ne sélectionnant que les signaux mesurés dans un intervalle de temps défini par rapport à l'horloge du laser : c'est la méthode employée ici.

Pour réaliser cela, une carte d'acquisition FastComtec de type MCS6A a été installée. Cette carte a une résolution temporelle de 100 ps et est capable d'acquérir les signaux provenant de 6 voies simultanément, dont 1 voie peut être utilisée comme déclenchement d'acquisition. L'idée est d'enregistrer le signal d'horloge provenant de la source laser elle-même en même temps que les signaux des APDs. À ce stade, plusieurs solutions semblent possibles : acquérir tous les signaux en continu pendant un temps donné, utiliser le signal de synchronisation du laser comme déclenchement et acquérir pendant quelques nanosecondes, ou encore utiliser alternativement les signaux provenant de plusieurs APDs pour déclencher les acquisitions. Toutefois, avec une telle résolution temporelle, le volume de données produites par une acquisition en continu serait rapidement gigantesque (4 Go par seconde d'acquisition), et le délai entre deux acquisitions successives (96 ns) implique également une perte de données importantes si l'acquisition est déclenchée par le signal de synchronisation de la source laser. Enfin la dernière option paraît fastidieuse, la carte d'acquisition ne permettant qu'à une seule voie physique de jouer le rôle de déclencheur : il faudrait alors manuellement permuter les voies d'acquisition entre chaque expérience...

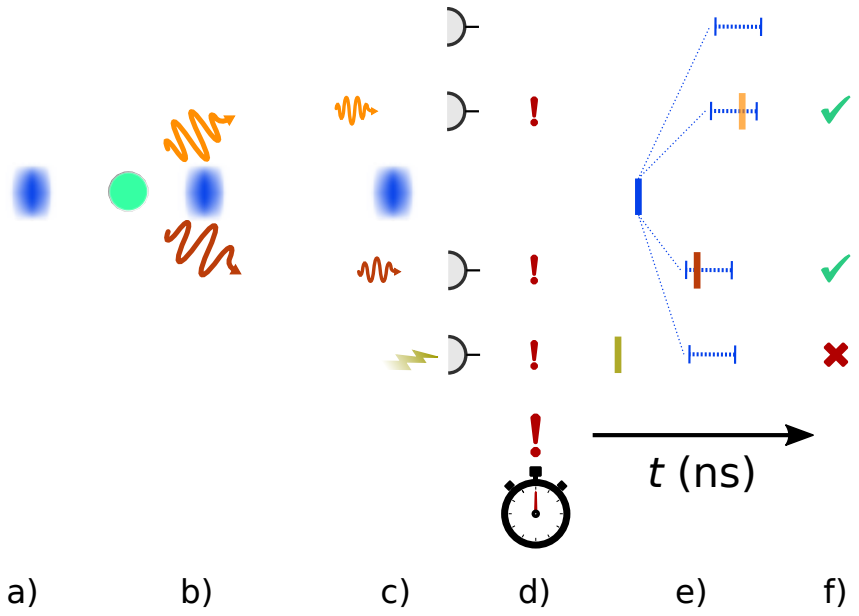


FIGURE 2.9 – Diagramme du principe de fonctionnement de la détection et de l'acquisition de photons. Un train d'impulsions laser est envoyé en **a)** vers une nanostructure, qui génère en **b)** des signaux optiques non-linéaires, qui arrivent en **c)** aux photodétecteurs avec des temps d'arrivée différents après sélection et analyse. Un bruit optique, représenté par l'éclair jaune, est également détecté. La mesure d'un photon sur au moins un détecteur est reconnue en **d)**, ce qui lance une fenêtre temporelle d'acquisition représentée en **e)** ; au cours de celle-ci, les temps d'arrivée des photons (convertis en impulsions électroniques) sont comparés au signal d'horloge du laser représenté par un trait bleu. Si ces temps d'arrivée relatifs sont compris dans l'intervalle temporel prédéfini pour chaque détecteur, les signaux détectés sont identifiés en **f)** comme signaux (en vert) ou bruit (en rouge).

La solution retenue, illustrée sur la figure 2.9, s'inspire finalement de toutes ces options et part de la réflexion suivante : s'il existe un moyen de déclencher une acquisition d'une durée de l'ordre d'une période de répétition du laser (12.5 ns) à partir d'au moins un photon arrivant sur n'importe lequel des 4 détecteurs, alors il devient possible d'enregistrer simultanément les signaux de tous les détecteurs et avec un taux de pertes minimes tant que les intensités restent faibles (moins d'un million de photons par seconde). En enregistrant simultanément le signal d'horloge de la source laser, on peut ensuite synchroniser le temps d'arrivée des photons sur les détecteurs avec l'impulsion laser source, et ainsi valider ou non un signal de détecteur donné comme "photon issu du signal optique" s'il arrive pendant un intervalle de temps prédéfini après l'impulsion (matérialisé par les lignes pointillées sur la figure 2.9(e)). Par cette méthode, tout ce qui est en dehors de l'intervalle spécifié est considéré comme "bruit" ; ce bruit étant a priori non corrélé avec la source laser, seul une portion $x = r_{\text{bruit}} \cdot \frac{\tau_{\text{intervalle}}}{T_{\text{laser}}}$ sera confondue avec le signal optique d'une structure. Pour un taux de bruit initial r_{bruit} de 10 Hz, une période de répétition T_{laser} de 12.5 ns et une largeur d'intervalle d'acquisition $\tau_{\text{intervalle}}$ de 1.2 ns, 90% du bruit est rejeté et seuls $x \simeq 1$ Hz étant confondus avec du signal : le rapport signal/bruit obtenu est donc de l'ordre de 10, même pour des signaux optiques mesurés aussi faibles que 10 photons/s.

Tout ceci nécessite de pouvoir déclencher une acquisition dès qu'un photon arrive sur n'importe quel détecteur. Pour accomplir cela, j'ai réalisé avec l'aide de Sylvain Dumont

du pôle électronique de l'Institut Néel un boîtier électronique représenté sur la figure 2.10, lequel effectue l'opération logique OU avec les 4 voies de détection, et qui placé en amont de la carte d'acquisition permet d'envoyer un signal de déclenchement à celle-ci tout en laissant les signaux associés à la détection de photons arriver à la carte avec un délai supplémentaire sans être perturbés. De cette façon, il est toujours possible de synchroniser le temps d'arrivée des photons avec l'horloge du laser en ajustant l'intervalle de validation, tout en garantissant que tout photon détecté sur un détecteur déclenche bien une acquisition.

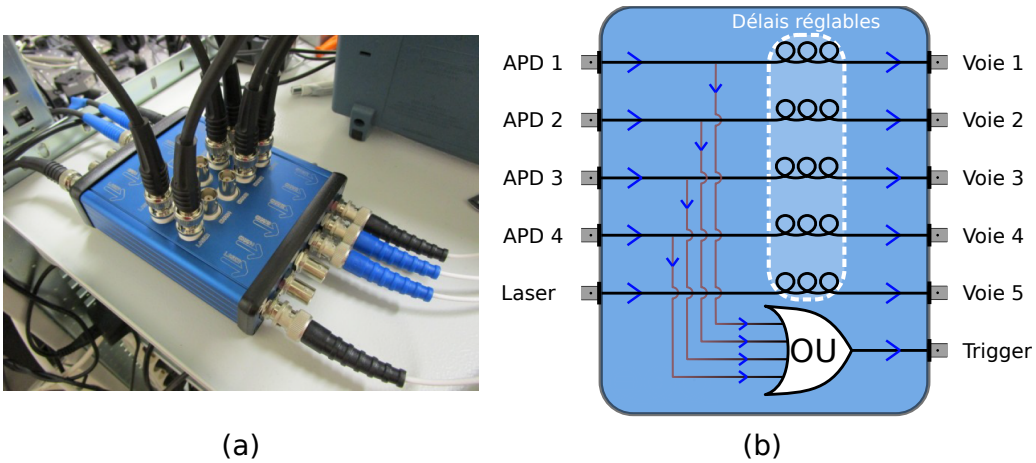


FIGURE 2.10 – **a)** Photo et **b)** schéma du boîtier électronique utilisé avant la carte d'acquisition, qui fait la somme logique des signaux des APDs et les retarde par rapport à la voie de déclenchement ou "Trigger". Les délais sont ajustés par la longueur de chaque câble BNC. La voie "Laser" correspond au signal de synchronisation électronique du laser.

L'ensemble de ce système, implémenté pendant mon stage de master, permet ainsi de détecter les signaux optiques produits par n'importe quelle expérience nécessitant entre 1 et 4 détecteurs. Si ce système a été imaginé et conçu pour fonctionner avec une source laser impulsionnelle, le principe de fonctionnement reste valable tant qu'un délai entre deux événements doit être mesuré : même si la source laser est continu, le délai entre le temps d'arrivée de deux photons issus d'une paire produite de façon cohérente à un instant t sur deux détecteurs différents demeure fixe. Cette observation sera mise à profit pour les expériences présentées dans le chapitre 6.

L'essentiel

- 4 détecteurs APD, 1 pour chaque polarisation mesurée sur chaque chemin optique de collection, détectent les signaux optiques en comptant les photons.
- Un système d'acquisition par carte ultrarapide permet d'acquérir les signaux de tous les détecteurs simultanément.
- Grâce à la rapidité des processus physiques mesurés et à la post-synchronisation avec l'horloge de la source laser, 80 à 90% du bruit optique et électronique des détecteurs sont rejetés.

2.3 Pilotage informatique sous Labview

La complexité du montage expérimental tel qu'imaginé à partir de la figure 2.1 a motivé le choix d'utiliser le plus possible d'éléments pilotables par informatique, afin de limiter le nombre d'opérations manuelles à effectuer et donc les sources d'erreurs potentielles lors des expériences, mais aussi faciliter l'exploration de nouveaux jeux de paramètres et optimiser chaque degré de liberté accessible. En conséquence, une interface de contrôle a été créée à l'aide du logiciel de programmation Labview pour regrouper toutes les actions accessibles à l'utilisateur au sein d'un seul programme. Dans cette partie je pars de l'exemple du pilotage de la carte d'acquisition avec Labview, puis j'introduis l'algorithme d'optimisation autonome utilisé pour rendre reproductibles les expériences, avant de présenter les interfaces de pilotage de l'ensemble du montage qui se sont succédées, de celle présente à mon arrivée à sa nouvelle version plus souple et générique, ainsi qu'un programme de script de commandes indispensable aux expériences complexes telles que les études spectroscopiques.

2.3.1 Pilotage de la carte d'acquisition sous Labview

Le système de détection des photons, présenté dans la section 2.2.4, tire profit du caractère impulsionnel de la source laser et des signaux optiques émis, ainsi que de la très bonne résolution temporelle de la carte d'acquisition employée avec les modules de comptage de photons APD, eux-mêmes très rapides. Cependant, ce système ne peut fonctionner qu'à l'aide d'un traitement informatique après acquisition, capable de rassembler les données efficacement, les traiter en post-synchronisation et les synthétiser en quelques variables exploitables (nombre de photons par seconde, temps de pose, taux de bruit...). C'est le rôle de l'interface dédiée de pilotage implémentée sous Labview, qui me permet d'introduire la philosophie derrière les fonctions de contrôle de chaque appareil de l'expérience.

Pour contrôler la carte comme on le souhaite, toutes les tâches dont l'utilisateur aura besoin doivent être effectuées au moyen d'une fonction Labview. Après étude, 3 types de tâches ou "actions" ont été identifiés :

- **activer ou désactiver** le contrôle de la carte d'acquisition via Labview ;
- **configurer** les paramètres de contrôle de bas niveau : nombre de voies de la carte d'acquisition activées, seuil de tension pour identifier un signal électronique par rapport au bruit, définir la résolution temporelle... ;
- **acquérir et traiter** les signaux électroniques des détecteurs APDs à la demande, avec des variables de sortie définies : nombre de photons par seconde, temps de pose effectif... .

Le but est de réaliser et articuler ces tâches de bases afin d'implémenter le fonctionnement décrit sur la figure 2.9 de la section 2.2.4.2, plus précisément l'acquisition et la post-synchronisation des signaux de détection avec l'horloge de la source laser. La subtilité vient du fait qu'il est impossible de sommer directement les signaux obtenus : puisqu'un intervalle relatif à l'impulsion laser est défini, chaque acquisition doit d'abord être recalée par rapport au signal d'horloge, avant d'effectuer la sommation pour tous les signaux compris dans l'intervalle de chaque APD, comme expliqué sur la figure 2.11. Ce fonctionnement présente un avantage majeur qui sera exploité ultérieurement dans le chapitre 6 :

il devient possible de filtrer les acquisitions selon le nombre de détecteurs ayant mesuré un signal. Pour les expériences de SPDC du chapitre 5 dans lesquelles 2 photons doivent être détectés simultanément, ce type de filtrage des données est essentiel pour vérifier que les photons proviennent effectivement d'une paire générée de façon cohérente, et non de deux processus indépendants à 1 photon.

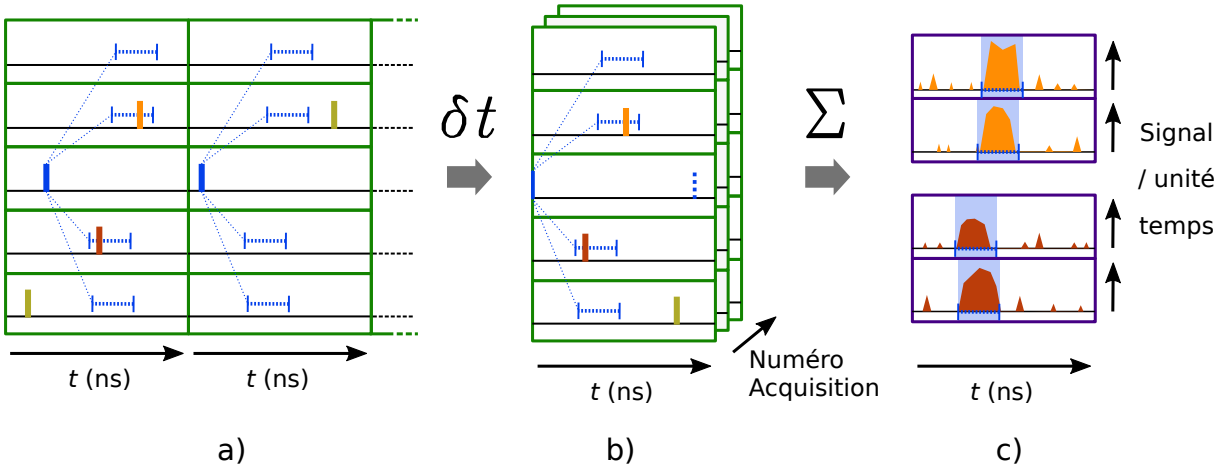


FIGURE 2.11 – Principe de la post-synchronisation des signaux optiques. Pour chaque signal détecté par les APDs, une acquisition est lancée simultanément en **a)** sur toutes les voies de la carte d'acquisition. Le signal d'horloge du laser est ensuite utilisé en **b)** pour recaler relativement tous les temps d'arrivée, ce qui permet en **c)** de sommer ces signaux selon ce temps relatif. L'intensité optique mesurée correspond alors à la somme des signaux compris dans chaque intervalle bleu défini par l'utilisateur.

Le fonctionnement, les paramètres et les variables de sortie étant définis, le programme d'acquisition proprement dit peut être généré. Le résultat est visible sur la figure 2.12. On retrouve sur cette interface utilisateur tous les éléments de contrôle et de visualisation évoqués précédemment, à savoir les intervalles temporels correspondant à chaque détecteur, le temps de pose effectif, les paramètres de filtrage des acquisitions, et le taux de photons mesurés dans les intervalles et au total. Des graphes temporels, dont la construction est expliquée sur la figure 2.11, permettent la visualisation rapide de la répartition temporelle des signaux détectés, et ainsi de confirmer ou modifier le choix des intervalles de sélection pour chaque APD. Cette sélection varie en effet avec la configuration expérimentale : dès que leurs chemins optiques varient, les photons arrivent avec un délai différent par rapport au signal d'horloge du laser. Enfin, un tableau de corrélations représente le taux de paires de photons arrivés sur 2 détecteurs lors d'une même acquisition ET dans les intervalles de sélection ; ces données seront essentielles pour les expériences de SPDC décrites au chapitre 5.

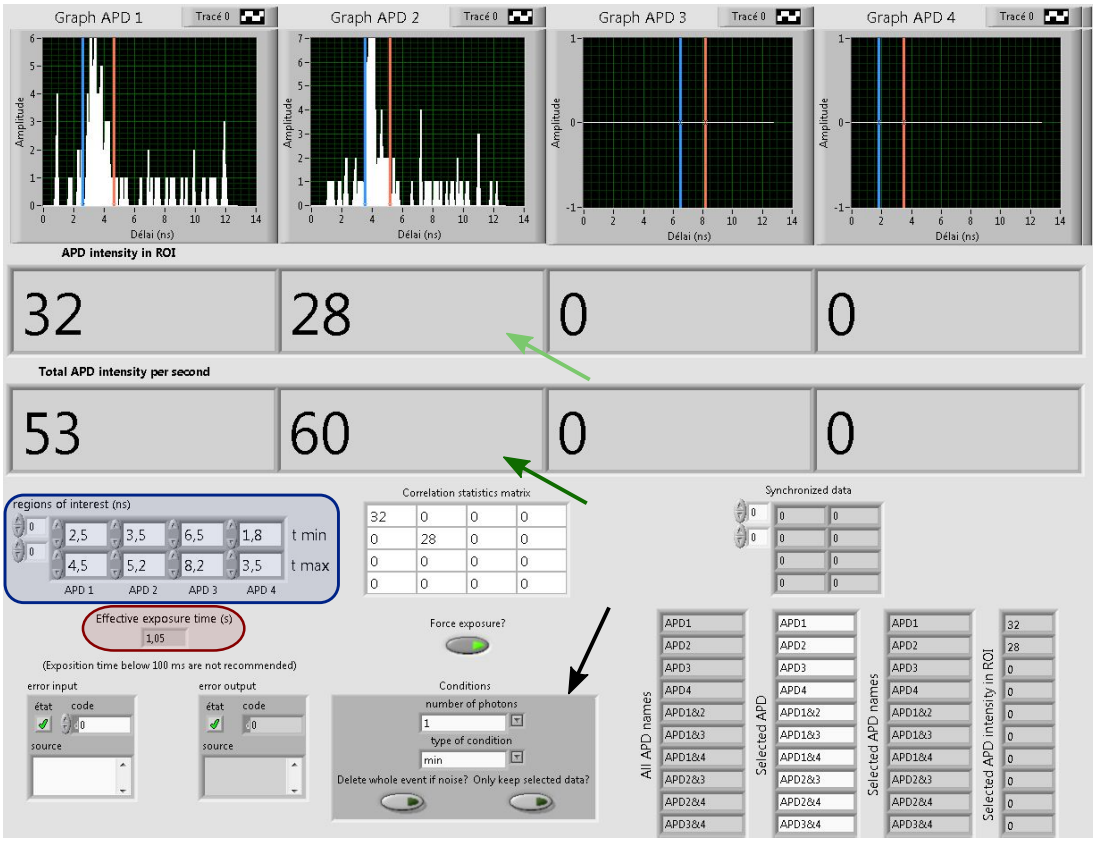


FIGURE 2.12 – Programme de pilotage de la carte d'acquisition, avec les graphes temporels introduits sur la figure 2.11. Le tableau en bleu spécifie les intervalles temporels de mesure, matérialisés par des barres bleus et rouges sur les graphes, tandis que la variable en rouge indique la durée effective d'exposition des détecteurs. Les tableaux indiqués par des flèches vertes indiquent le taux de photons par seconde (dans les intervalles en haut, total en bas), et les variables dans l'encadré gris foncé spécifient des paramètres de sélection supplémentaires.

L'essentiel

- L'interface Labview développée pour la carte d'acquisition est compatible avec toutes les expériences envisagées, de 1 à 4 APD.
- Des paramètres additionnels permettent de filtrer les acquisitions selon le nombre de photons à mesurer dans les expériences.

2.3.2 Algorithme d'optimisation

Les expériences de microscopie à forte ouverture numérique exigent un contrôle précis de la position relative entre l'échantillon d'étude et le faisceau laser d'excitation. Comme mentionné dans la section 2.2.2, la largeur du faisceau dans le plan focal est typiquement de quelques centaines de nanomètres : toute perturbation ou dérive de l'échantillon modifie donc drastiquement l'allure du signal mesuré. Si les piézoélectriques évoqués dans cette même partie sont capables de contrôler un déplacement avec une précision nanométrique,

ils ne peuvent empêcher les effets d'une dérive d'origine mécanique ou thermique. Pour contrecarrer ces perturbations, une procédure d'optimisation autonome du signal a été mise en place afin de préparer un échantillon dans des conditions reproductibles entre les expériences.

L'idée de base est de se servir du signal optique mesuré lui-même et de chercher à se placer au maximum d'intensité, ou du moins à une position optimisée et reproductible. Le principe de fonctionnement de l'algorithme, implémenté avec le logiciel Labview, est exposé sur la figure 2.13 dans le cas d'un seul axe de contrôle donné (position de l'échantillon selon l'axe x, déplacement du plan focal d'excitation selon l'axe z...). En partant d'une position initiale x_0 pour laquelle un signal (même faible) est mesuré, la variable de contrôle (position selon x, ...) est déplacée de part et d'autre de x_0 : en fonction de la direction du signal le plus fort mesuré entre ces deux positions, la variable est décalée de $\pm\delta x$. À l'étape suivante, si cette direction change, le décalage n'est plus que de $\mp\delta x/2$, sinon la même valeur est appliquée. L'algorithme se termine lorsque la valeur du décalage est inférieure à une limite prédéfinie. En choisissant les paramètres de déplacement et de seuil d'arrêt, il est alors possible d'obtenir une position identique quelque soit la position x_0 initiale. L'algorithme est aussi extensible au cas à n axes de contrôle simultanément : il suffit alors de faire varier chaque axe séparément, l'un après l'autre, en en changeant dès que la direction du déplacement imposé varie.

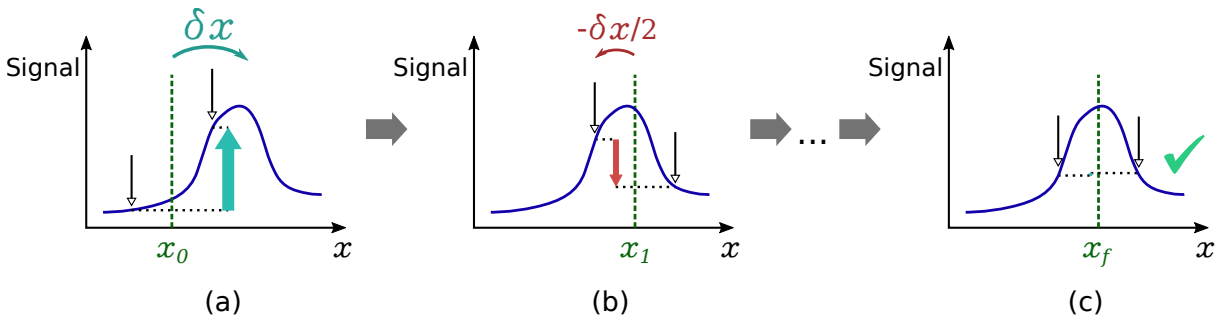


FIGURE 2.13 – Fonctionnement de l'algorithme d'optimisation dans le cas de 1 axe de contrôle et 1 détecteur. À partir d'une position initiale x_0, on regarde en **a)** le signal mesuré pour deux positions autour de x_0 : si celui-ci est plus important vers les x croissants, la position centrale est décalée de δx (cas de figure), sinon de -δx. Le processus est itéré en **b)** autour de x_1=$x_0 + \delta x$: si le signal le plus fort mesuré change de direction, le décalage absolu est de $\delta x/2$ dans ce sens, et ainsi de suite jusqu'à obtenir une position centrale x_f représentée en **c)** avec une valeur de signal quasi-équivalente de chaque côté. Les paramètres de l'algorithme sont choisis pour avoir une position x_f reproductible.

En remarque, l'optimisation ne se fait pas directement en cherchant le maximum du signal mesuré avec cet algorithme. La raison est déjà visible sur la figure 2.13 : la courbe du signal en fonction des différents axes d'optimisation présente la plupart du temps un profil gaussien, avec un maximum relativement écrasé et des pentes marquées de part et d'autre. Avec cette technique de mesure de part et d'autre d'une position x donnée, on se sert des variations rapides de signal sur ces bords afin de limiter l'impact des fluctuations de mesure des détecteurs, en particulier le bruit de comptage en $1/\sqrt{N}$ où N est le nombre de photons détectés. Si cette stratégie ne converge pas vers le maximum absolu dans le cas d'une courbe asymétrique, pour la focalisation notamment, l'important est d'obtenir un résultat reproductible et suffisamment proche du maximum.

L'essentiel

- L'algorithme d'optimisation permet d'obtenir une configuration expérimentale reproductible entre les expériences.
- Il nécessite le contrôle coordonné de plusieurs appareils très différents pour fonctionner.

2.3.3 Interfaces de pilotage global

En sus de la mesure des signaux optiques et de l'algorithme d'optimisation décrits précédemment, les expériences envisagées requièrent des fonctionnalités impliquant le contrôle de plusieurs appareils simultanément, ainsi que l'acquisition, la visualisation et la sauvegarde de données en temps réel. C'est pourquoi une interface de pilotage globale a été développée afin de coordonner et synchroniser le fonctionnement de tous ces éléments le plus aisément et efficacement possible. Dans cette section je présente tout d'abord l'interface opérationnelle qui existait à mon arrivée développée par Guillaume Bachelier et Logi Olgeirsson, puis à partir des défauts de cette dernière j'introduis la nouvelle interface à laquelle j'ai contribué et son fonctionnement générique entièrement repensé, avant de finir avec l'interface de génération de liste d'actions que j'ai conçue et implémentée, qui permet de créer un script pour lancer des expériences successivement sans aucune intervention manuelle nécessaire.

2.3.3.1 Ancienne interface de pilotage à mon arrivée

Auparavant, le montage expérimental était dédié aux expériences de SHG uniquement, avec un nombre d'élements pilotables limité. Pour cette raison, la première version implémentée de l'interface informatique globale, visible sur la figure 2.14, consiste en un assemblage de modules dédiés au contrôle de chaque élément, chaque module proposant certaines actions à l'utilisateur avec leurs paramètres associés. Par exemple, pour l'atténuateur à densité optique variable, en plus de l'activation et la désactivation du pilotage par Labview, l'utilisateur peut décider d'atténuer d'un certain facteur la puissance laser incidente, ou se déplacer à un angle donné, ou encore scanner une plage d'angles, le tout en utilisant des boutons dédiés à ces actions et des variables spécifiques à chaque paramètre. Il en va de même pour les autres appareils de l'expérience, qu'il s'agisse de la source laser, des piézoélectriques ou du monochromateur entre autres. Les signaux reçus par les détecteurs sont rafraîchis en temps réel simultanément avec ces actions. À noter que l'algorithme d'optimisation ou "Tracking", présenté auparavant dans la section 2.3.2, était déjà implémenté pour obtenir des configurations expérimentales reproductibles en jouant sur la position des piézoélectriques et des télescopes.

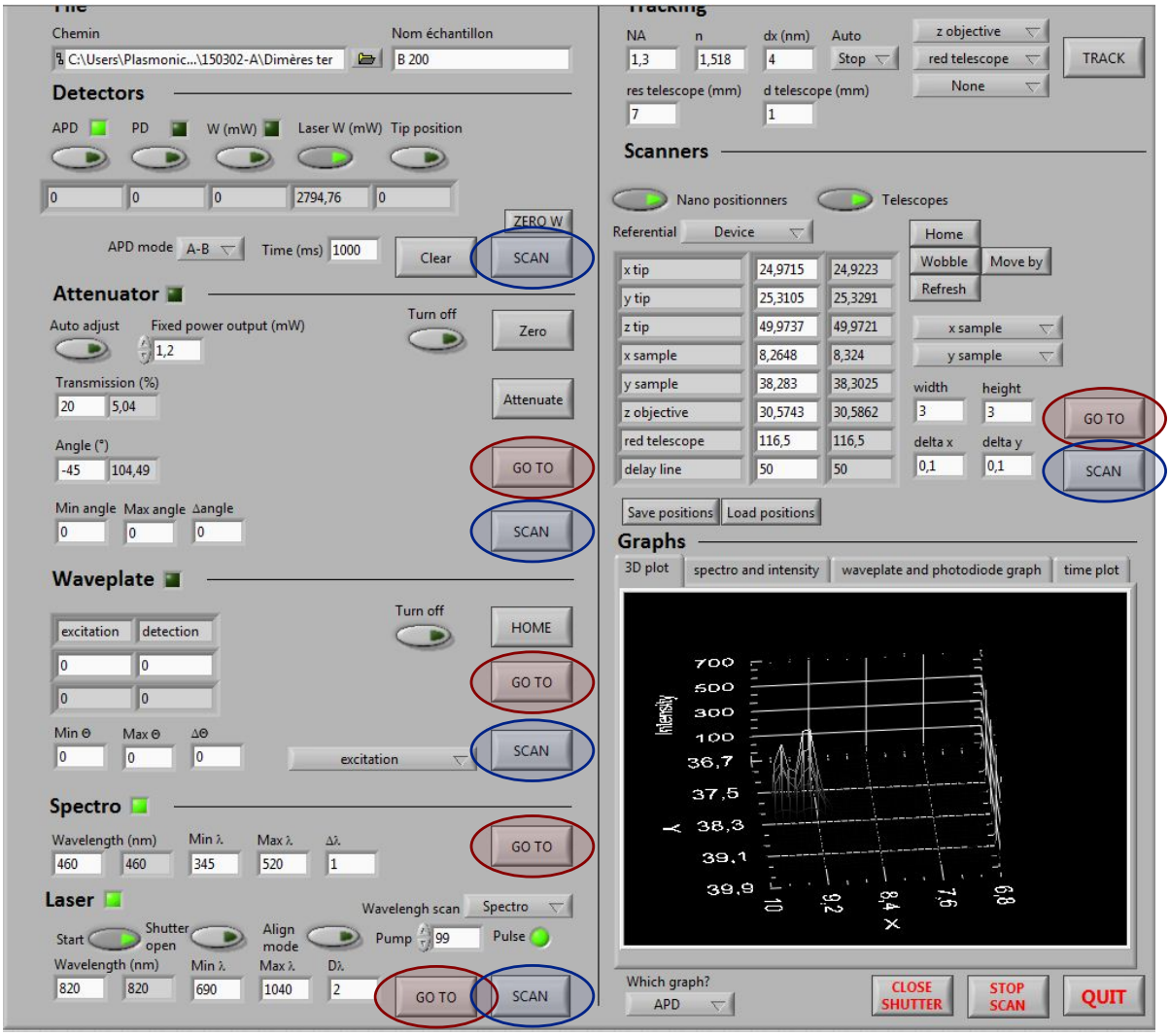


FIGURE 2.14 – Ancienne interface de pilotage de l'expérience sous Labview. Chaque ensemble d'appareils possède ses propres actions disponibles et ses propres paramètres spécifiques, regroupés dans des modules dédiés. Plusieurs graphes sélectionnables permettent la visualisation des données en temps réel, à raison d'un graphe par type de données à représenter. Les ellipses mettent en évidence des actions similaires pour des appareils différents.

Toutes les actions élémentaires (déplacement, scan selon un paramètre, activer / désactiver...) sont donc accessibles pour tous les appareils de l'expérience au sein de cette interface. Cependant, plusieurs limitations apparaissent, avec différents degrés d'importance. D'abord, comme mis en évidence par les cercles rouges et bleus sur la figure 2.14, de nombreux boutons correspondent en fait à un même type d'action, par exemple "Go to" (déplacement absolu) ou "Scan", bien qu'ils soient associés à des appareils différents. De même, les paramètres de scan ont tous les mêmes rôles (valeur minimale, valeur maximale, déplacement élémentaire) mais s'appliquent à des variables différentes. Une nouvelle version du programme peut ainsi être imaginée avec un seul bouton "Go to" ou "Scan" pour tous les appareils, avec un tableau de variables permettant de sélectionner les éléments à faire varier pour chaque action.

Un autre soucis lié au point précédent est l'impossibilité d'effectuer des scans en fonction de n'importe quelle combinaison d'appareils. Par exemple, si on souhaite effectuer des cartographies en excitation de l'échantillon pour différentes positions de l'objectif, pour étudier l'éffet de la défocalisation sur la réponse non-linéaire d'une structure, il faut programmer autant de scans en 2 dimensions de l'échantillon que de positions de l'objectif, en les lançant manuellement à chaque fois. Le problème est encore plus visible pour des études en longueurs d'onde : il est impossible avec cette version de scanner la longueur d'onde d'excitation ET la longueur d'onde d'analyse du monochromateur simultanément, une opération pourtant très utile pour l'étude spectrale de la SHG. Une solution du type de celle proposée dans le paragraphe précédent permet d'envisager ces études, en disposant d'un seul bouton "Scan" et d'une liste d'appareils à scanner, chacun avec ses propres paramètres de scan (plage, pas).

Enfin, l'interface est mal adaptée à l'ajout de nombreux nouveaux appareils, le format avec modules ne convenant qu'à un petit nombre d'éléments. Avec l'implémentation de la configuration représentée sur le schéma 2.1 de la section 2.2, avec 2 chemins optiques d'excitation et 2 de collection, chacun avec ses propres appareils de contrôle, il paraît difficile de conserver une présentation claire pour l'interface de contrôle sans passer à un mode de fonctionnement plus générique. La visualisation des données est victime du même problème, le nombre de graphes devant être accessibles explosant avec le nombre d'appareils disponibles.

L'essentiel

- Bien que fonctionnelle, l'ancienne interface présente des inconvénients importants.
- Les limites les plus critiques sont le manque d'adaptation au nouveau matériel et un fonctionnement trop peu générique, un même type d'action ayant des boutons différents selon les appareils.
- Une nouvelle interface est nécessaire, notamment pour des études spectroscopiques et pour la nouvelle configuration expérimentale à 4 chemins optiques.

2.3.3.2 Nouvelle interface graphique

Pour répondre au besoin d'une nouvelle interface graphique au fonctionnement plus souple et générique, j'ai contribué à une refonte intégrale commencée par Guillaume Bachelier et Logi Olgeirsson des programmes et fonctions Labview pour piloter le matériel expérimental, tout en conservant certaines parties en place comme l'algorithme d'optimisation. Conformément aux remarques de la sous-partie précédente, cette interface a été pensée pour que l'exécution de chaque action élémentaire à faire effectuer à un appareil corresponde à la même architecture et au même fonctionnement des programmes. Ces actions sont résumées dans le tableau 2.2 : le fonctionnement de tous les éléments de l'expérience peut s'exprimer à l'aide de celles-ci, à l'exception de quelques actions spécifiques tel le contrôle de l'obturateur du laser. Un jeu de paramètres disponible pour chaque appareil permet un fonctionnement personnalisé et un contrôle optimal de l'exécution de chaque tâche.

Action	Paramètres	Nom dans l'interface
Activer/désactiver	On/Off	Turn on/off
Mesurer valeur	Temps de pose	Read
Réinitialiser position	(n/a)	Home
Déplacement relatif	Valeur relative	Move by
Déplacement absolu	Valeur absolue	Move to
Optimiser	Amplitude, pas	Track
Scanner	Plage, pas	Scan

TABLEAU 2.2 – Actions utilisées lors du pilotage des appareils de l'expérience, paramètres associés et nom du bouton correspondant sur l'interface de la figure 2.15. Le type de paramètre est illustré par la couleur, vert pour un booléen, orange pour un nombre à virgule flottante. Chaque action est accessible via un bouton unique, le choix des appareils concernés se faisant avec un tableau à choix possibles. Seules l'activation et la désactivation se font avec un bouton distinct par groupe d'appareils (spectromètres, laser, APDs...).

Toujours dans l'idée d'un fonctionnement le plus générique possible, certains appareils ne se "déplacent" pas, telles les APDs ou la puissance laser, la valeur qu'ils renvoient n'étant pas contrôlable par eux. Une distinction supplémentaire a donc été ajoutée : les appareils capables d'effectuer un "déplacement" sont considérés comme des **moteurs**, les autres comme des **détecteurs**. Cette distinction est utile à la fois pour l'utilisateur et pour le programmateur : pour l'utilisateur il est plus simple de s'y retrouver parmi tous les appareils disponibles, tandis que le programmateur peut développer des fonctions de bas niveau adaptées à l'usage qui sera fait de l'appareil.

Prenons l'exemple du puissance-mètre : pour une bonne mesure de la puissance optique, il faut spécifier le temps de pose et la longueur d'onde de la lumière incidente. L'ancienne interface aurait un module dédié à cet appareil, avec le temps de pose et la longueur d'onde comme paramètres ajustables. Pour la nouvelle, l'appareil est séparé en deux entités : une partie "moteur" pour le contrôle de la longueur d'onde de mesure, et une partie "détecteur" pour la mesure de puissance et le temps d'exposition.

Avec tous ces éléments, la nouvelle interface graphique visible sur la figure 2.15 a été construite en 3 parties essentielles :

- **l'affichage des appareils et de leurs paramètres**, lui-même séparé entre les moteurs, les détecteurs et l'activation/désactivation de groupes d'appareils qui fonctionnent ensemble (piézoélectriques, APDs...) ;

- **les actions disponibles** pour les appareils, rassemblées dans un seul groupement "Commands", avec les commandes spéciales du programme telle l'arrêt, la fermeture du shutter du laser ou l'interruption d'une action en cours ;

- **la représentation et la sauvegarde des données** à l'aide de 4 graphes en 3 dimensions paramétrables et du nom du fichier de sauvegarde.

Une dernière partie concerne les paramètres complémentaires, typiquement utilisés pour préciser le fonctionnement de certaines tâches telles l'ouverture chronométrée ou non du shutter du laser ; cette partie ne modifiant en rien le fonctionnement du programme, je ne m'étendrai pas sur son rôle.

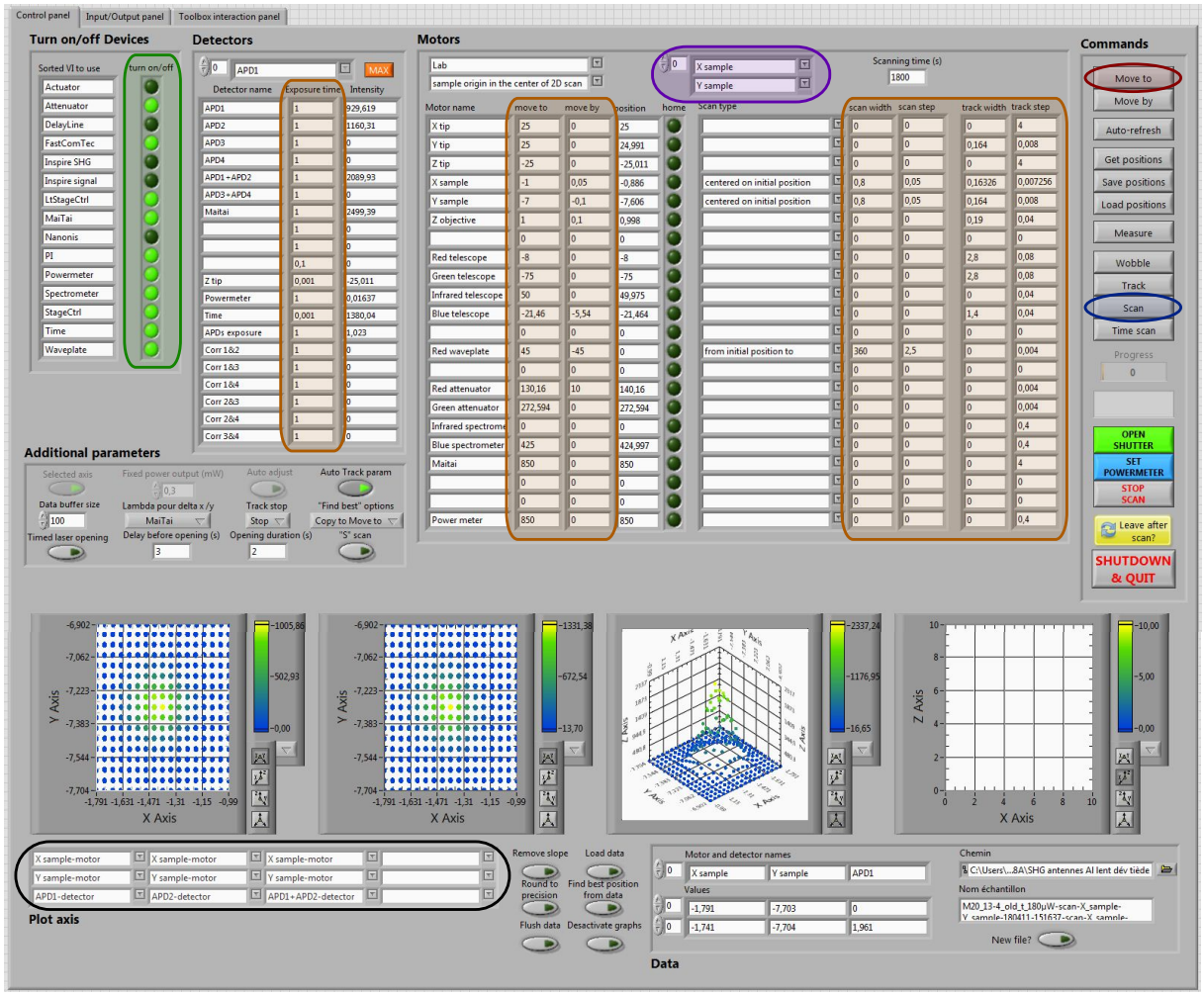


FIGURE 2.15 – Interface de contrôle de l'expérience réalisée sous Labview. L'ensemble des appareils pilotables à distance sont directement accessibles depuis celle-ci en utilisant des actions génériques regroupés dans le cluster "Commands", avec le déplacement absolu entouré en rouge et le scan en bleu. Le choix des appareils à piloter se fait avec le tableau entouré en violet, avec les paramètres de toutes les actions encadrés en orange. L'activation et la désactivation des appareils se font avec le tableau de booléens "turn on/off" mis en évidence en vert. 4 graphes en 3 dimensions à affichage dynamique sont aussi présents pour la visualisation des données, et leurs axes peuvent être modifiés à l'envi en utilisant le tableau "Plot axis" encadré en noir.

On peut identifier sur la figure 2.15 tous les paramètres introduits dans le tableau 2.2 et les actions montrées sur l'ancienne interface avec la figure 2.14, à savoir les actions "Go to" et "Scan". Le fonctionnement imaginé dans la sous-partie précédente est donc complètement implémenté, avec un bouton par tâche, un tableau avec les appareils concernés par celle-ci, et tous les paramètres associés rassemblés dans des tableaux de variables. La visualisation est améliorée et adaptable, l'introduction de nouveaux appareils se fait presque automatiquement en allongeant les tableaux de moteurs et/ou détecteurs du nombre de nouvelles variables à contrôler, et toute tâche peut être associée à n'importe quels appareils sans limite de nombre. Tout ce travail considérable initié par Guillaume sur cette nouvelle interface permet dorénavant un fonctionnement conforme aux attentes.

L'essentiel

- La nouvelle interface rassemble et unifie le pilotage de tous les appareils à l'aide d'actions standardisées.
- Le nouveau matériel peut être intégré sans difficulté à cette architecture via certaines fonctions de base.
- Il est maintenant possible d'effectuer des scans avec autant d'appareils que nécessaire.

2.3.3.3 Programme de génération de liste d'actions

Suite à la mise en place de cette interface et à son utilisation, je me suis rendu compte des limites de ce système, également valides pour l'ancienne interface présentée dans la section 2.3.3.1. L'interface de la partie précédente a été conçue comme une boîte à outils pour effectuer n'importe quelle action individuellement. Cependant, ce fonctionnement présente des limites qui apparaissent par exemple pour l'étude spectroscopique d'une nanostructure. Comme présenté dans la partie 2.2 dédiée au montage expérimental, le système de focalisation présente des aberrations chromatiques importantes, suffisantes pour déplacer le plan focal de plusieurs fois la profondeur de champ de l'objectif utilisé lorsque la longueur d'onde utilisée/étudiée varie. En outre, le faisceau d'excitation peut lui-même être dévié avec la longueur d'onde, en particulier les faisceaux secondaires produits par l'Inspire.

Autrement dit, pour chaque longueur d'onde d'excitation et/ou de collection, une optimisation de la position de l'échantillon et des télescopes d'excitation et/ou de collection est systématiquement nécessaire ; or l'interface ne permet d'effectuer qu'une tâche à la fois, sans possibilité de préparer une liste d'actions à lancer successivement. Prenons le cas d'une étude spectroscopique en SHG entre 700 et 1000 nm par pas de 20 nm pour l'excitation : chaque longueur d'onde nécessite deux optimisations, chacune avec deux appareils distincts (2 télescopes et 2 piézoélectriques), avant d'effectuer la mesure du signal émis. Un seul spectre nécessite donc $3 \times 16 = 48$ actions, lesquelles doivent être spécifiées une par une par l'utilisateur...

Partant de ce constat, j'ai développé une seconde interface visible sur la figure 2.16 dédiée à la préparation une liste d'actions à exécuter de façon séquentielle par l'interface de contrôle précédente. Deux cas de figure sont particulièrement favorables à son utilisation :

- les **études en longueur d'onde**, lesquelles nécessitent une correction des aberrations chromatiques pour chaque point ;
- les **études systématiques de plusieurs structures** proches entre elles et déjà localisées, pour lesquelles on sait à l'avance type d'étude sera effectué sur chaque structure.

Dans le premier cas, des commandes complexes ont été spécialement préparées pour n'avoir qu'à entrer un nombre limité de paramètres pour générer toutes les actions élémentaires ; grâce à cela, les 48 actions élémentaires du cas de figure précédent sont générées en ne spécifiant que 6 paramètres. Le deuxième cas implique lui une répétition des mêmes étapes en ne changeant qu'un ou deux paramètres à chaque fois (typiquement pour se déplacer vers la structure et régler la polarisation incidente). Pour faciliter les choses,

une fonction de copier-coller a donc été implémentée pour n'avoir à modifier que certains paramètres à chaque fois. Chaque liste d'actions peut en outre être sauvegardée vers et chargée depuis un fichier texte, ce qui ouvre la voie à la génération d'étapes par des routines externes spécifiques.

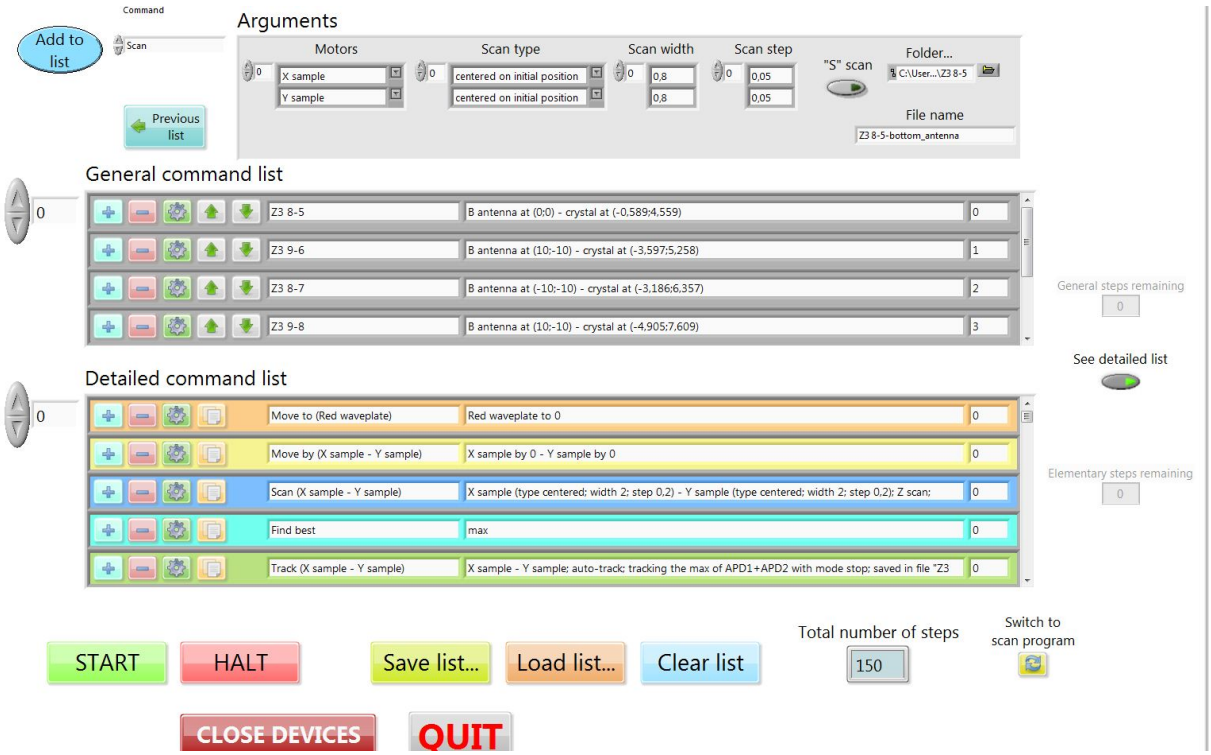


FIGURE 2.16 – Interface de script dédiée à préparer et exécuter une liste successive d'actions, en lien avec le programme présenté dans la sous-section 2.3.3.2. Des paramètres sont affichés ou masqués selon l'action voulue, et la liste d'actions est mise à jour en conséquence. Des tâches complexes prédéfinies (spectroscopie SHG, ...) permettent de générer un grand nombre d'actions de façon semi-automatique. Un code couleur identifie chaque type d'action individuelle (déplacement, scan, optimisation...) pour faciliter la relecture et la modification de la liste.

L'essentiel

- Un programme secondaire permet de créer une liste d'actions successives à effectuer par l'interface précédente.
- Des études complexes (spectroscopie, études systématiques de plusieurs objets...) nécessitant des dizaines d'actions élémentaires sont générées à l'aide de quelques paramètres.
- La liste d'actions est exécutée de façon entièrement autonome, interruptible à tout moment, et accessible dans un fichier texte.

Acronymes utilisés

- KTP (*Kaliumtitanylphosphat*) : cristal de titanyl phosphate de potassium.
- OPO (*Optical Parametric Oscillator*) : oscillateur paramétrique optique.
- PBS (*Polarising Beam Splitter*) : cube séparateur en polarisation.
- SFG (*Sum Frequency Generation*) : génération de fréquence somme.
- SHG (*Second Harmonic Generation*) : génération de second harmonique.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique spontanée.

Chapitre 3

Étude SHG de nano-objets individuels

Avant de s'attaquer aux structures hybrides antennes plasmoniques - cristal non-linéaire annoncées dans le premier chapitre, il est indispensable de caractériser chaque élément constitutif pris isolément, afin de pouvoir comparer au modèle numérique développé et ainsi pouvoir optimiser a priori la forme des antennes dans les structures hybrides. Ces études ont aussi permis de développer les protocoles de fabrication et d'étude qui ont chacun nécessité un important travail d'amélioration et de tâtonnements. Dans ce chapitre, je présente dans un premier temps le choix des cristaux non-linéaires sélectionnés pour l'étude ainsi que leur analyse expérimentale en SHG, puis j'entre dans le détail de la réalisation des antennes plasmoniques utilisées ainsi que de l'origine de leur réponse non-linéaire grâce à la comparaison avec les simulations, en évoquant au passage les difficultés rencontrées au niveau de la qualité des structures en aluminium.

3.1 Étude de nanocristaux de KTP individuels en SHG

La première pièce du puzzle des structures hybrides envisagées est le matériau non-linéaire à placer in fine à proximité d'une antenne plasmonique. Son rôle est de convertir efficacement le champ électromagnétique local d'excitation en un champ non-linéaire grâce à ses propriétés non-linéaires intrinsèques, ce qui implique des valeurs élevées des éléments de son tenseur de susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$. La proximité et l'orientation des structures plasmoniques nécessite également de connaître l'orientation cristallographique du cristal dans le repère de l'échantillon, ainsi que d'étudier le compromis nécessaire entre la taille du cristal et la distance entre les antennes plasmoniques, afin d'optimiser le couplage avec celles-ci et améliorer in fine l'efficacité non-linéaire de l'ensemble. Dans cette section nous allons étayer le choix du matériau utilisé pour ces nanocristaux. Puis je vais présenter les caractéristiques principales des cristaux utilisés, avant d'analyser les résultats obtenus en SHG avec des cristaux individuels.

3.1.1 Motivations du choix du matériau

Quatre critères permettent de classer ou valider le choix d'un matériau par rapport à un autre :

(i.) la valeur de l'élément maximal du tenseur $\chi^{(2)}$ exprimée en pm/V,

(ii.) la bande spectrale de transparence,

(iii.) le seuil d'endommagement du matériau pour un laser pulsé,

(iv.) la possibilité de le synthétiser en des cristaux de taille contrôlée et de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre.

Le premier critère permet d'établir une liste de matériaux non-centrosymétriques efficaces, laquelle n'a cessé de croître ces dernières décennies : niobate de lithium (LiNbO3) [13, 101], beta-borate de baryum [16] ou arsenure de gallium [102–104] en matériaux inorganiques et semi-conducteurs, MAP (méthyl-2-(2,4-dinitrophényl) aminopropanoate) [105], POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide) [15] ou NPP (N-4-nitrophényl-(L)-prolinol) [17, 106] en matériaux organiques, ou encore le graphène et ses dérivés [107]... En général, l'efficacité réelle de ces matériaux ne se résume pas à la composante la plus élevée du tenseur $\chi^{(2)}$: il faut aussi prendre en compte la condition d'accord de phase, qui impose une contrainte sur l'angle d'incidence et la polarisation que doit avoir le (ou les) faisceau(x) d'excitation. Ainsi, dans le cas du titanyl phosphate de potassium ou KTP [14, 108], cette condition impose une polarisation perpendiculaire à l'axe cristallographique z pour la longueur d'onde fondamentale, tandis que la composante principale du tenseur correspond à l'élément zzz ; c'est pourquoi l'efficacité non-linéaire effective d'un cristal massif de KTP est inférieure à 4 pm/V, alors que la composante zzz vaut 15.4 pm/V d'après les mesures les plus récentes [109]. Dans le cas de cristaux individuels nanométriques, ΔkL reste très faible devant π, ce qui relâche complètement la condition sur l'accord de phase de l'équation 1.32 du chapitre 1. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, toutes les composantes du tenseur peuvent jouer un rôle, avec la composante maximale déterminant principalement l'amplitude et la polarisation du signal non-linéaire émis. Le critère (i.) se résume donc à sélectionner le matériau avec la plus grande valeur absolue pour la composante maximale de $\chi^{(2)}$.

Le critère (ii.) sur la transparence doit être mis en regard de la bande spectrale étudiée dans les expériences, à savoir du proche infrarouge au proche ultraviolet (380-1000 nm). Ce critère, et en particulier la plage du proche ultraviolet pour la SPDC, réduit drastiquement le nombre de matériaux possibles, à commencer par les semi-conducteurs (GaAs, AlGaAs...) et un grand nombre de cristaux organiques, tandis que nombre de matériaux inorganiques demeurent des candidats intéressants.

Le critère (iii.) est lié à la faible taille requise pour les cristaux, puisque l'intensité SHG et SPDC varie comme le volume au carré (pour le produit des intensités générées dans le cas de la SPDC). Il est donc important de pouvoir exciter les cristaux avec une intensité locale de champ suffisante pour espérer mesurer et caractériser le signal non-linéaire obtenu. Le caractère impulsionnel de la source laser employée augmente d'autant plus le seuil d'endommagement minimal nécessaire. Comme l'indique le tableau 3.1, ce critère élimine malheureusement des matériaux très performants (notamment le niobate de lithium ou LN) mais limités quant à leur tolérance aux champs intenses.

Nom	Formule chimique	$\chi^{(2)}_{max}$ (pm/V)	Transparence (nm)	I_{max} (MW/cm^2)
Urée	$CO(NH_2)_2$	1.2	200-1800	5
KDP	KH_2PO_4	0.22	200-1500	5000
BBO	β-BaB_2O_4	1.1	190-3500	500
Quartz	SiO_2	0.3	180-3500	16000
POM		5	440-2300	2000
NPP		98	480-2000	50
LN	$LiNbO_3$	17.2	420-5200	100
KTP	$KTiOPO_4$	15.4	350-4500	500
RTP	$RbTiOPO_4$	15.4	350-4000	600

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques de quelques matériaux non-linéaires couramment utilisés. Les valeurs de I_{max}, appelé seuil de dommage, sont issues de la littérature pour une excitation laser pulsée 10 ns à 1064 nm et 10 Hz. Les cases rouges correspondent à des critères rédhibitoires pour mes expériences.

Enfin, le critère (iv.) est technologique mais doit être pris en compte, puisqu'il conditionne la faisabilité et la simplicité d'accès à ces cristaux. En l'occurence, Géraldine Dantelle, chargée de recherche CNRS à l'Institut Néel, a précédemment participé au développement d'un protocole de synthèse de nanocristaux de KTP par coprécipitation et recuit à 700°C au laboratoire PMC de l'école Polytechnique dans le groupe de Thierry Gacoin, en collaboration avec l'ENS de Cachan. Cette méthode basée sur les travaux de Biswas *et al* [110] permet la synthèse de nanoparticules de 150 nm de diamètre en moyenne, avec une très bonne monocristallinité et un taux de pureté chimique supérieur à 98% [40]. La synthèse est bien contrôlée et accessible, laissant la porte ouverte à la fabrication facilitée d'échantillons. L'Institut Néel bénéficie en outre d'une certaine expertise sur le KTP monocristallin pour l'optique non-linéaire, avec les travaux de Benoît Boulanger et Bertrand Menaert entre autres.

Pour toutes ces raisons, le choix s'est porté sur le KTP, un matériau fiable, robuste, efficace, étudié depuis presque trois décennies et avec une excellente disponibilité sur place.

L'essentiel

- Les nanocristaux non-linéaires à utiliser pour les structures hybrides doivent satisfaire plusieurs critères, dont l'efficacité et la transparence dans le visible jusqu'aux UV.
- Le KTP a été retenu, en raison notamment de son efficacité et de sa disponibilité en collaboration avec le laboratoire PMC de Paris-Saclay.

3.1.2 Caractéristiques des cristaux utilisés

Une fois le matériau choisi, les paramètres des cristaux non-linéaires doivent maintenant être déterminés précisément pour les intégrer aux simulations et ainsi pré-optimiser les structures hybrides. De plus, la qualité du matériau doit être optimale pour garantir

notamment un seuil d'endommagement élevé et prévenir l'apparition d'impuretés optiquement actives. Pour caractériser la qualité d'un ensemble de cristaux obtenu par une voie de synthèse chimique par rapport à une autre, quatre critères permettent d'effectuer des comparaisons objectives : la pureté chimique du matériau, la monocristallinité de chaque particule (si chaque particule est un monocristal ou plusieurs cristaux agglomérés), la dispersion et la valeur moyenne du diamètre des cristaux, et enfin la morphologie des cristaux qui influence leur état de surface et donc leur seuil de dommage photosensible.

Dans le cas des nanocristaux de KTP, deux méthodes de synthèse ont été développées parallèlement, l'une par voie solvothermale, l'autre par coprécipitation. Pour résumer brièvement l'article [110], cette dernière voie de synthèse génère d'abord une matrice de KCl parsemée de particules amorphes d'une composition proche de celle du KTP (soit KTiOPO4), qui cristallisent ensuite indépendamment les unes des autres pendant la phase de recuit grâce à la présence de KCl qui permet aux articules de ne pas coalescer ; le sel est ensuite éliminé par lavage à l'eau. De la sorte, la taille est prédéterminée et la croissance est plus lente et régulière qu'avec de nombreux noyaux de cristallisation en solution.

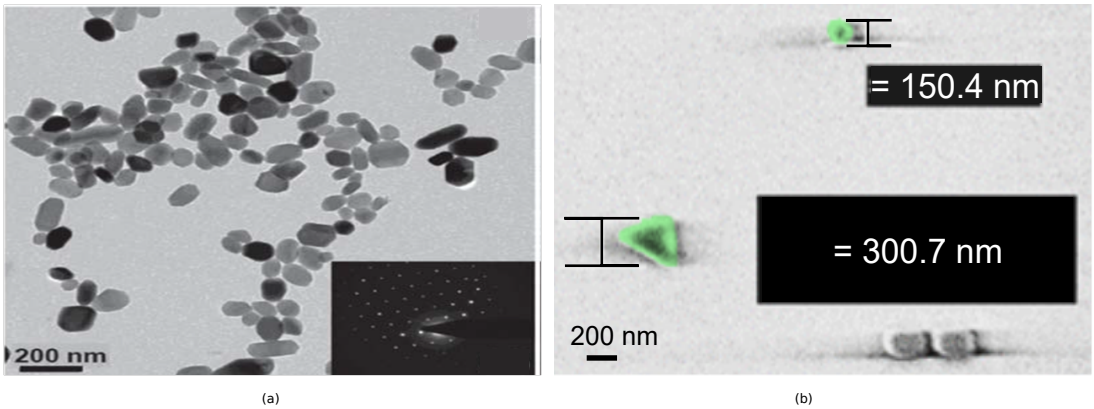


FIGURE 3.1 – Cristaux de KTP obtenus soit (a) par coprécipitation et recuit à 700°C (images par microscopie électronique en transmission), soit (b) par voie solvothermale (images MEB, cristaux en fausses couleurs). L'insert en (a) montre des mesures de diffraction électronique pour démontrer la monocristallinité. La forme des cristaux en (a) indique des conditions de précipitation optimales et un facettage idéal.

Comme on peut le voir sur les images de microscopie électronique de la figure 3.1, la synthèse par coprécipitation produit des cristaux à la morphologie régulière et facettée en (a), tandis que les cristaux en (b) générés par la voie solvothermale ont des formes plus irrégulières et anguleuses, susceptibles d'abaisser le seuil de dommage photosensible par effets de pointe : pour ces raisons, le choix s'est porté sur la voie par coprécipitation. On remarque aussi que les cristaux obtenus par ce procédé sont bien monocristallins puisque le contraste visible sur l'image (a) est uniforme pour chaque cristal.

La pureté du matériau a été caractérisée par diffraction X : la présence d'impuretés se manifeste alors par des raies supplémentaires. Comme on peut le voir sur la figure 3.2(a), on ne mesure aucun pic supplémentaire, ce qui garantit une pureté chimique supérieure à 98%. Enfin, la taille moyenne des cristaux synthétisés est de 150 nm avec une dispersion importante, cette taille étant mesurée avec une solution aqueuse de particules. En ne récupérant que le surnageant, on obtient donc une solution de cristaux de diamètre moyen 80 nm comme illustré sur la figure 3.2(b). Cette taille est appropriée pour la réalisation de structures hybrides avec un cristal situé entre deux antennes plasmoniques.

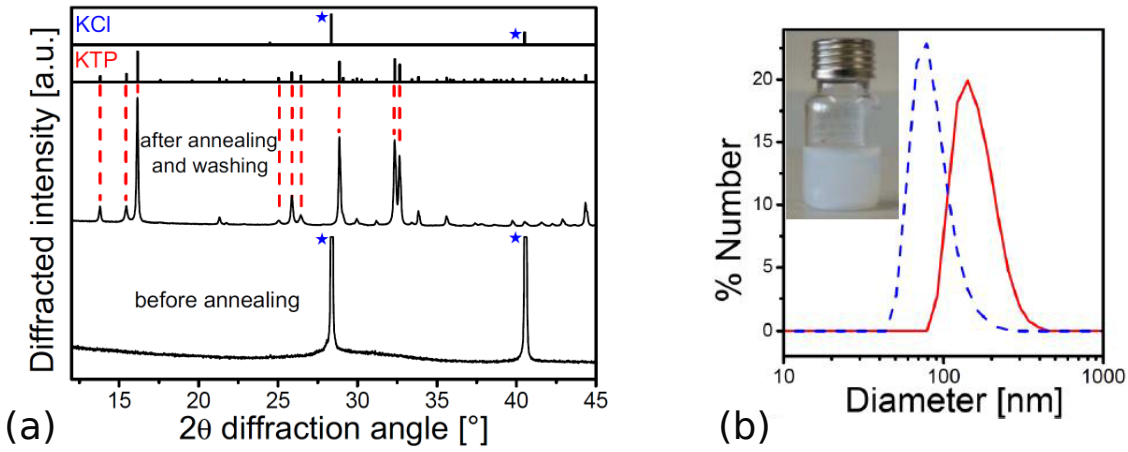


FIGURE 3.2 – (a) Analyse par diffraction X des cristaux de KTP avant (en bas) et après recuit à 700°C (au milieu), et comparaison avec les bandes du KCl et du KTP (en haut). (b) Sélection en taille de particules d'un diamètre moyen de 80 nm (tirets bleu) à partir d'une solution mère avec un diamètre moyen de 150 nm (traits pleins rouge). Graphiques extraits de la thèse [111].

L'essentiel

- Les cristaux de KTP choisis sont synthétisés par synthèse par coprécipitation et recuit à 700°C.
- La morphologie est régulière et bien facettée, les impuretés sont faibles et la monocristallinité est confirmée.
- Un tri permet d'obtenir des cristaux de diamètre moyen de 80 nm.

3.1.3 Observations expérimentales en SHG

Dans le but d'utiliser les nanocristaux de KTP pour réaliser des structures hybrides efficaces en SHG, il est nécessaire de caractériser la réponse non-linéaire des cristaux individuels avec la plate-forme expérimentale introduite au chapitre précédent. En particulier, l'idée est de déterminer l'orientation cristallographique et d'estimer l'efficacité en SHG des cristaux, afin d'optimiser la position relative des antennes plasmoniques par rapport à un cristal donné.

3.1.3.1 Vérification de la SHG émise par un monocristal de KTP

Les nanocristaux utilisés ont des formes similaires à ceux montrés sur la figure 3.3(a), (b) et (c) lorsqu'ils sont imagés au MEB sur substrat en verre. Typiquement, une bonne moitié des cristaux se présente sous la forme d'agglomérats dûs au séchage de la solution utilisée sur le substrat. Deux méthodes sont accessibles pour déterminer si un cristal est unique ou un agglomérat : soit les observer au MEB avec une résolution suffisante (5 nm par pixel typiquement), soit effectuer une cartographie SHG en excitation comme les éléments (d) et (e) de la figure 3.3 [1]. Lors de ma campagne de mesures,

1. Une troisième méthode consiste à analyser la réponse en polarisation de l'objet, puisque deux cristaux indépendants n'ont pas exactement la même orientation - voir l'analyse de la figure 3.6. Les

tous les cristaux retenus ont été validés comme monocristallins avec ces deux critères combinés. Sur la cartographie de la figure 3.3(d), un lobe secondaire est visible à gauche de l'image, indiquant la présence de deux cristaux indépendants, tandis que la figure 3.3(e) correspond bien à la réponse d'un cristal unique. Sur le cas de figure, seul le cristal (c) remplit ainsi les conditions requises pour être sélectionné et étudié.

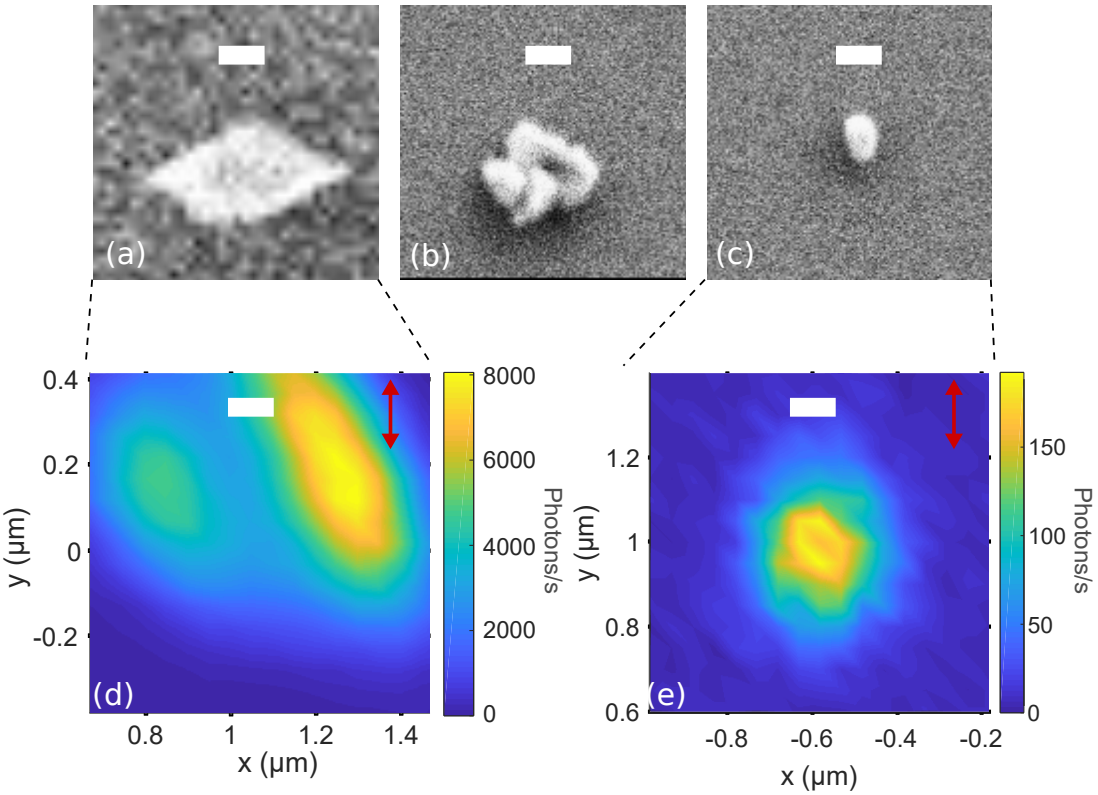


FIGURE 3.3 – Images MEB de cristaux (a) double (non visible), (b) multiple et (c) monocristallin de KTP sur substrat de verre (échelle : 100 nm), avec (d) et (e) les cartographies SHG respectivement du cristal double et du monocristal sur la zone correspondante (polarisation d'excitation indiquée par la flèche rouge). L'intensité représentée est la somme des intensités mesurée sur les deux APDs.

Une fois les cristaux sélectionnés, nous avons voulu vérifier que le signal mesuré correspond bien à de la SHG et non à un autre phénomène (fluorescence, lumière parasite, source laser polluée...). Pour confirmer cela, la largeur spectrale et la fréquence doivent être en accord celles de la source laser. La figure 3.4(a) montre le spectre de la lumière émise par un cristal unique excité à 800 nm, tandis que la figure 3.4(b) correspond à un spectre recentré pour une excitation à 760 nm. Dans les deux cas, la longueur d'onde centrale vaut la moitié de la longueur d'onde centrale de l'excitation, tandis que la largeur spectrale est de 8 nm et est essentiellement limitée par la largeur de fente du monochromateur utilisé. On constate aussi qu'aucun signal lumineux n'est visible en dehors de la SHG, confirmant l'absence de signal parasite pour les observations. À noter que la figure 3.3 a d'ores et déjà confirmé que tout le signal mesuré provient bien des nanocristaux uniquement, le substrat n'émettant aucun signal mesurable.

deux critères présentés ici ont toutefois été suffisants pour discriminer tous les cas de polycristaux sans exception.

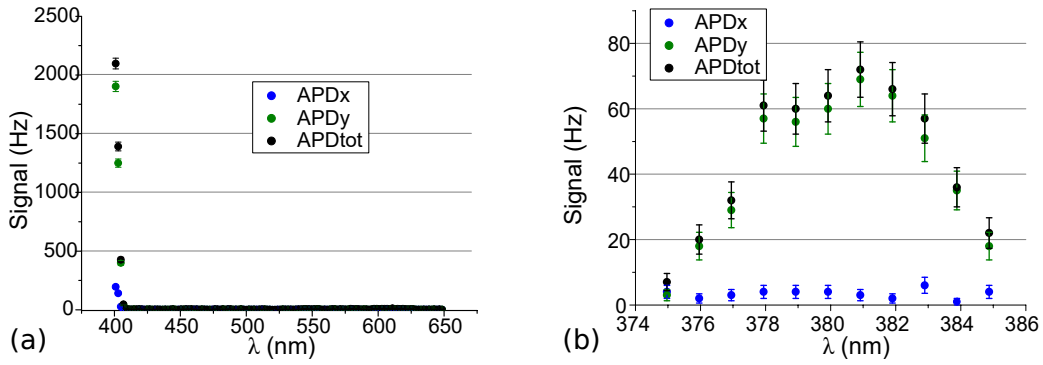


FIGURE 3.4 – (a) Spectre du signal émis par un monocristal de KTP excité par un faisceau laser à 800 nm, et (b) spectre rapproché avec un faisceau à 760 nm.

3.1.3.2 Orientation des nanocristaux

Je reviens maintenant vers l'objectif principal de ce chapitre : l'optimisation, la réalisation et l'étude de structures hybrides antenne(s) plasmonique(s) - nanocristal de KTP. Le tenseur non-linéaire $\chi^{(2)}$ de ce matériau a comme composante principale $\chi^{(2)}_{zzz}$, laquelle est 4 fois plus importante que la composante non-linéaire non-nulle suivante [108]. De ce fait, le signal principal en SHG aura localement une polarisation essentiellement selon l'axe z du cristal, laquelle est rayonnée ensuite vers le champ lointain avant d'être collectée par les détecteurs. Pour optimiser les structures hybrides, il faut donc d'abord déterminer l'orientation de cet axe z dans le repère de l'échantillon afin de disposer ensuite les antennes selon cet axe.

Pour ce faire, je me suis basé sur l'étude [40], elle-même inspirée de travaux antérieurs [112], qui décrit un mode opératoire pour remonter aux angles d'Euler d'un monocristal donné en mesurant la SHG selon deux polarisations orthogonales en fonction de la polarisation incidente en excitation. Cependant, une particularité importante du montage est la très forte focalisation de la lumière dans le plan focal de l'objectif à immersion, à cause de son ouverture numérique très importante de 1.3. La conséquence principale est que la polarisation de la lumière ne peut plus être considérée comme unidirectionnelle et uniforme au sein du cristal, mais vectorielle et localement variable quelle que soit la polarisation en entrée [113–115], comme on peut le voir sur la figure 3.5 pour le cas d'une polarisation linéaire incidente avant focalisation selon x. Ce faisant, un nanocristal individuel subit une excitation inhomogène et anisotrope, ce qui modifie considérablement la réponse SHG selon la taille de la particule : un cristal de diamètre inférieur à 100 nm ne ressentira principalement que la polarisation principale du faisceau, tandis qu'un objet plus gros verra des contributions supplémentaires apparaître en raison des lobes secondaires d'amplitude comparable pour les polarisations orthogonales. Il est donc très difficile de développer un modèle analytique pour déduire les angles d'Euler en utilisant le montage expérimental utilisé.

Au lieu d'ajuster de façon continue les paramètres d'un modèle analytique avec les données expérimentales, on peut les déterminer indirectement d'après un ensemble de simulations reproduisant les courbes attendues de la SHG en fonction de la polarisation d'excitation θ et de celle analysée, pour chaque combinaison d'angles d'Euler. Cependant, le nombre de simulations à effectuer est trop important pour utiliser le modèle numérique complet. Comme compromis, la méthode utilisée est semi-analytique avec Matlab.

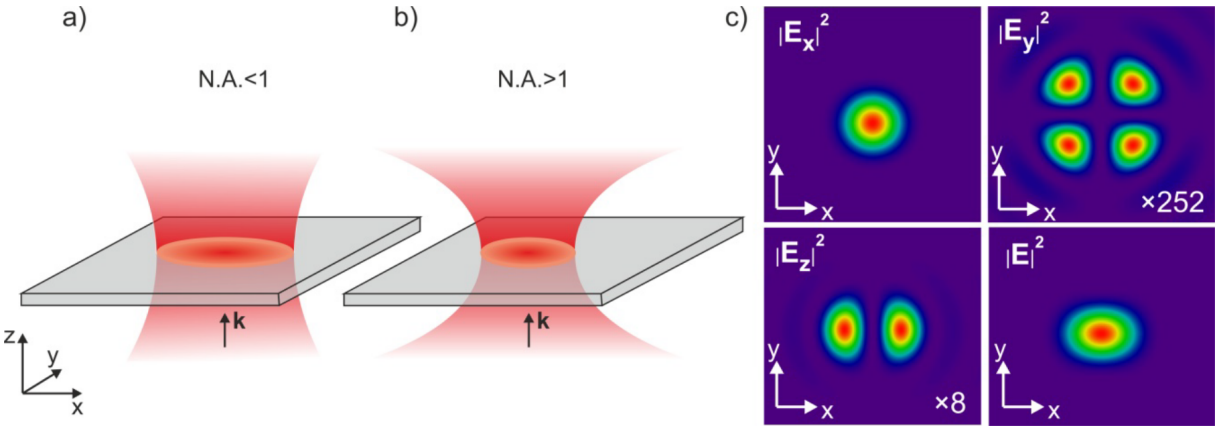


FIGURE 3.5 – Comportement d'un faisceau laser gaussien (a) faiblement ou (b) fortement focalisé, avec (c) le profil spatial de l'intensité totale et de chaque polarisation telle qu'observée dans le plan focal d'un objective d'ouverture numérique $NA = 1.4$, dans le cas d'un faisceau incident polarisé selon l'axe x. Reproduit depuis l'article [115].

La modélisation est assez simple, puisque l'indice optique du KTP n'est pas pris en compte et que le cristal est modélisé par un ensemble de dipoles, cependant l'effet du substrat est pris en compte ainsi que l'efficacité de détection. Ces simulations tiennent aussi compte de tous les éléments du tenseur non-linéaire $\chi^{(2)}$ du KTP d'après la littérature dans les calculs, chaque élément influençant l'amplitude d'un dipole ; les valeurs utilisées sont toutefois celles reprises le plus souvent dans la littérature [14] et non les dernières mesures plus précises [109], ce qui peut avoir son importance pour les structures hybrides. Les données obtenues sont ensuite renormalisées par rapport à l'intégrale des données expérimentales $\sum_{i=0}^{n}(I_x(\theta_i) + I_y(\theta_i))$, avec θ_i la polarisation d'excitation, puis on calcule l'erreur relative :

$$\sum_{i=0}^{n}\left[\frac{\sqrt{(I_x(\theta_i) - I_{x,\text{simu}}(\vartheta,\phi,\psi;\theta_i))^2}}{\sum_{i=0}^{n} I_x(\theta_i)} + \frac{\sqrt{(I_y(\theta_i) - I_{y,\text{simu}}(\vartheta,\phi,\psi;\theta_i))^2}}{\sum_{i=0}^{n} I_y(\theta_i)}\right] \tag{3.1}$$

pour chaque combinaison $(\vartheta,\phi,\psi)_{\text{simu}}$ d'angles d'Euler.

La combinaison d'angles d'Euler déterminée $(\vartheta,\phi,\psi)_{\text{exp}}$ correspond à celle minimisant cette quantité. La figure 3.6 montre le résultat de ce traitement numérique sur les mesures effectuées sur un cristal donné pour trouver les bons angles (système de coordonnées en rouge sur le schéma) par rapport au référentiel du laboratoire (système en bleu), l'axe z étant défini comme la normale à la surface du substrat pointant vers l'air et les axes x et y par les polarisations mesurées par les détecteurs APDs. À noter qu'il ne suffit pas d'épouser correctement la forme des données de chaque APD : le rapport des intensités doit également être correct au niveau des données simulées, puisque la normalisation est un facteur commun à $I_{x,\text{simu}}$ et $I_{y,\text{simu}}$ dans l'équation 3.1.

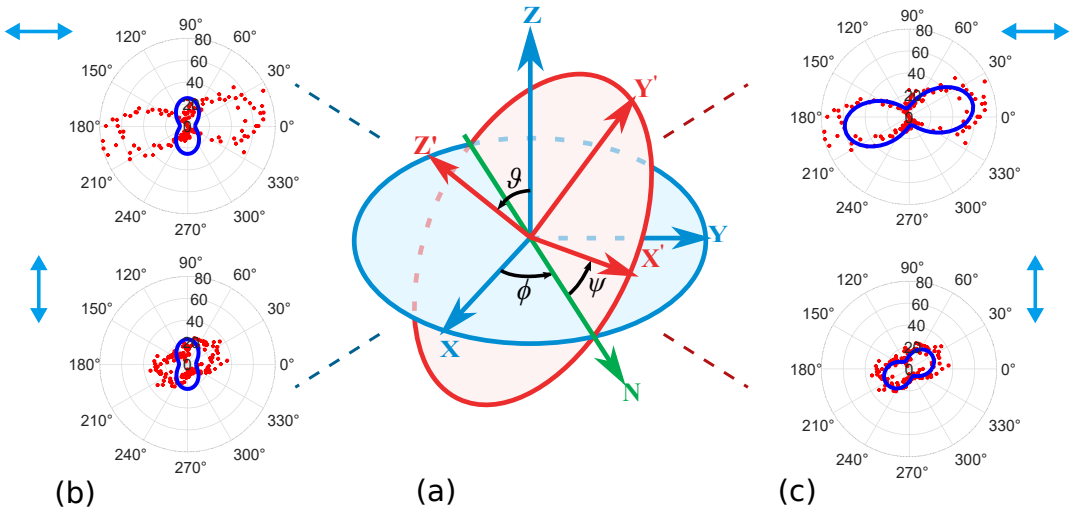


FIGURE 3.6 – (a) Définition des angles d'Euler (ϑ, ϕ, ψ) du cristal. (b) et (c), données expérimentales et simulations respectivement pour (0°,0°,0°) et (20°,30°,20°) dans le référentiel du laboratoire en fonction de l'angle de polarisation en excitation, pour des polarisations de mesures selon l'axe x (en haut) et y (en bas).

J'ai alors effectué cette analyse systématique sur 134 cristaux, répartis sur différents endroits d'un même échantillon afin d'augmenter la probabilité d'obtenir au moins plusieurs structures finales exploitables. Les cristaux ont été dispersés sur le substrat par centrifugation d'une goutte de la solution diluée : on s'attend donc à trouver des orientations de cristaux aléatoires dans le plan de l'échantillon (angle ϕ), tandis que leur inclinaison hors du plan (angle ϑ) et leur rotation propre (angle ψ) sont prédites comme contraintes par la forme en plaquette des cristaux, visible sur la figure 3.1. Les statistiques pour les trois angles déterminés expérimentalement sont représentées sur la figure 3.7. Comme annoncé, l'inclinaison ϑ est majoritairement contrainte entre 30 et 60°, tandis que l'orientation dans le plan ϕ est aléatoire. Pour la rotation propre du cristal autour de son axe Z' ψ, la distribution semble effectivement déséquilibrée vers 20 à 40° ; cependant, les statistiques de la figure 3.7(c) ne permettent pas de tirer de conclusion définitive, les simulations en polarisation ne variant que faiblement en fonction de ψ en raison de la domination de la composante $\chi^{(2)}_{zzz}$, indépendante de ψ. En outre, la forme réelle des cristaux est assez éloignée d'un cylindre de révolution d'après les images de la figure 3.3.

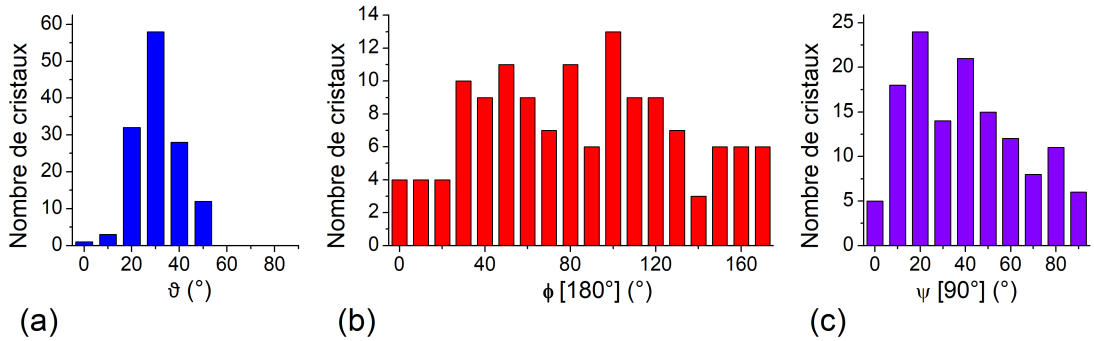


FIGURE 3.7 – Statistiques de l'orientation en 3 dimensions des nanocristaux observés, déterminée d'après la définition des angles et l'analyse effectuée décrits sur la figure 3.6. Les angles sont contraints artificiellement sur la plage indiquée, en raison des symétries propres au $\chi^{(2)}$ du KTP.

3.1.3.3 Influence de la taille des cristaux

Après les observations précédentes, tous les cristaux ont été imagés en MEB afin d'être positionnés précisément sur l'échantillon pour les expériences ultérieures, ainsi que pour obtenir une estimation de leur taille. Ces mesures donnent alors une aire sur l'image MEB (en vue de dessus), laquelle peut être associée à un rayon moyen pour un cylindre équivalent selon $A = \pi R_{moy}^2$. Il est ensuite intéressant de comparer ces estimations au signal SHG maximal mesuré sur ces cristaux : puisqu'on s'attend à une loi de puissance proportionnelle à V^2 ou R^6, comparer l'intensité au rayon moyen permet de déterminer si les cristaux ont une forme identique quelle que soit la taille déterminée au MEB (telle une sphère) ou s'ils ont plutôt une forme d'épaisseur quasiment constante quelle que soit l'aire mesurée au MEB (telle une galette). La figure 3.8 représente l'évolution du signal en fonction (a) du rayon moyen des cristaux, ou (b) de leur aire, tandis que les droites en tirets bleus ou tirets-pointillés mauves représentent respectivement une évolution en R_{moy}^6 et R_{moy}^4. La forte dispersion des résultats ne permet pas de déterminer si la croissance est relativement uniforme dans toutes les directions de l'espace ou dans un plan uniquement ; les cristaux ayant été sélectionnés en taille, il manque notamment des statistiques pour des tailles plus importantes afin de distinguer une tendance claire.

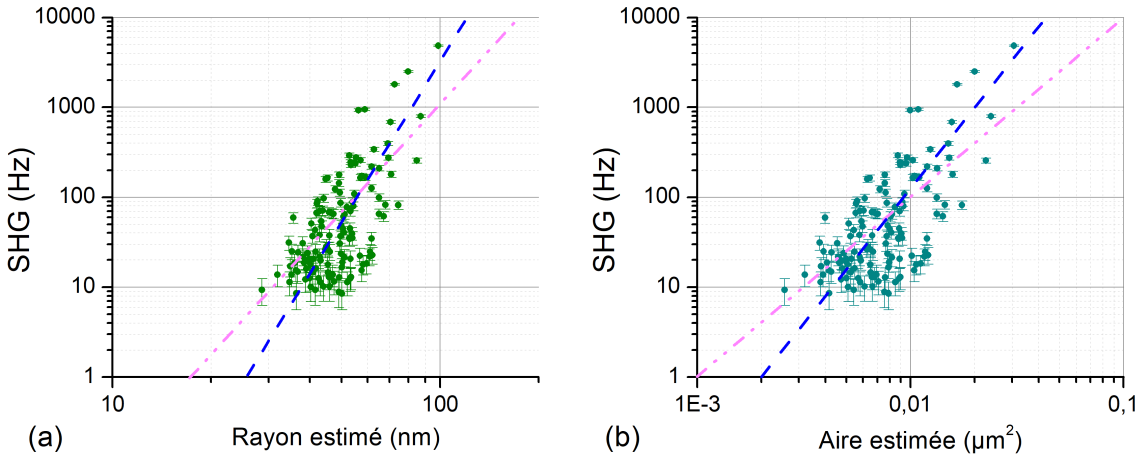


FIGURE 3.8 – Statistiques de l'intensité SHG émise par les cristaux de KTP à 850 nm et 180 µW en fonction (a) de leur rayon ou (b) de leur aire, ces valeurs étant déduites des images MEB. Les courbes en tirets bleus et en tirets-pointillés mauves correspondent respectivement à une évolution proportionnelle au volume au carré ou à l'aire au carré.

L'essentiel

- L'orientation cristalline en 3 dimensions des nanocristaux de KTP individuels est déterminée par l'étude SHG.
- Les cristaux sont orientés de façon aléatoire dans le plan du substrat et présentent une morphologie uniforme quelque soit la taille moyenne mesurée.

3.2 Les nanoantennes plasmoniques et leur réponse optique non-linéaire

Intéressons-nous maintenant à la deuxième partie des structures hybrides à réaliser, à savoir les antennes plasmoniques. Leur rôle principal est d'amplifier localement le champ d'excitation incident, ainsi que de favoriser le rayonnement des courants non-linéaires générés dans le nano-cristal vers les détecteurs. Cependant, les antennes constituent également des sources de courants non-linéaires d'après les éléments théoriques introduits au chapitre 1, qui doivent être dûment prises en compte dans le calcul du signal total émis. Cette section commence par les résultats principaux issus des simulations par éléments finis, puis nous étudierons le protocole de fabrication et le contexte de sa mise en œuvre. Les résultats d'expérience ayant mené à la publication de l'article [39] seront ensuite analysés, avant d'étudier des anomalies dans l'aluminium des antennes révélées par des mesures SHG en fonction du temps, et les solutions trouvées au niveau de la fabrication.

3.2.1 Étude numérique préliminaire

Comme j'ai pu l'évoquer dans la partie 1.2.4 du chapitre 1, la plasmonique non-linéaire est un domaine de recherche actif depuis un demi-siècle avec plusieurs applications envisagées [64, 65]. Elle s'est particulièrement penchée depuis deux décennies sur les phénomènes propres aux nanoparticules métalliques individuelles. Deux principales approches théoriques ont été formulées pour expliquer la présence d'effets non-linéaires du second ordre dans ces matériaux centrosymétriques : l'une repose sur un modèle hydrodynamique [62] similaire à celui présenté au chapitre 1, l'autre sur une théorie de la fonctionnelle densité temporelle [116]. Ces deux approches visent à quantifier les effets des deux mêmes phénomènes sur l'intensité de la SHG produite, à savoir la rupture de symétrie induite à l'interface métal-environnement et les gradients de champ électromagnétique à l'intérieur du matériau, autrement dit à quantifier les paramètres adimensionnés introduits par Rudnick et Stern [61] et intervenant dans les facteurs de l'équation de la polarisation non-linéaire $\vec{P}_{nl}$. Dans le cas des phénomènes liés à la rupture de symétrie à l'interface, on parle de contributions de **surface**, tandis que les autres sont dites de **volume**. Pour la SHG en un point $\vec{r}_s$ de la surface du métal (avec toujours les champs évalués à l'intérieur et la polarisation décrite à l'extérieur de la particule), les contributions de surface s'écrivent :

$$\begin{aligned}\frac{\vec{P}_{nl,s}(\vec{r}_s,2\omega)}{\varepsilon_0} = \chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp}E_\perp(\vec{r}_s,\omega)E_\perp(\vec{r}_s,\omega)\vec{n}_\perp + \chi^{(2)}_{s\parallel,\perp\parallel}E_\perp(\vec{r}_s,\omega)E_\parallel(\vec{r}_s,\omega)\vec{n}_\parallel \ldots \\ \ldots + \chi^{(2)}_{s\perp,\parallel\parallel}E_\parallel(\vec{r}_s,\omega)E_\parallel(\vec{r}_s,\omega)\vec{n}_\perp\end{aligned}, \tag{3.2}$$

où les notations $\parallel$ et $\perp$ se réfèrent à des directions respectivement normale et tangente à la surface en $\vec{r}_s$. D'autre part, les contributions de volume non nulles comportent 3 termes :

$$\begin{aligned}\frac{\vec{P}_{nl,v}(\vec{r},2\omega)}{\varepsilon_0} = \beta\mathrm{div}\left(\vec{E}(\vec{r},\omega)\right)\vec{E}(\vec{r},\omega) + \gamma\overrightarrow{\mathrm{grad}}\left(\vec{E}(\vec{r},\omega)\cdot\vec{E}(\vec{r},\omega)\right) \\ \ldots + \delta'\left(\vec{E}(\vec{r},\omega)\cdot\overrightarrow{\mathrm{grad}}\right)\vec{E}(\vec{r},\omega)\end{aligned}. \tag{3.3}$$

Dans les métaux nobles, les contributions β et δ' sont considérées comme négligeables [117, 118], ne laissant que le terme γ comme contribution de volume. Concernant les contributions de surface, le terme en $\chi^{(2)}_{s\perp,\|\|}$ est lui aussi considéré comme négligeable [117]. Pour les termes restants, l'approche proposée par Sipe *et al.* [62] relie les préfacteurs aux paramètres de Rudnick et Stern a, b, d selon :

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}_{\perp\perp\perp} &= -a\frac{e(\varepsilon_m - \varepsilon_0)}{4m\omega^2} \\ \chi^{(2)}_{\|\|\perp} &= -b\frac{e(\varepsilon_m - \varepsilon_0)}{2m\omega^2} \quad , \\ \gamma &= -d\frac{e(\varepsilon_m - \varepsilon_0)}{8m\omega^2} \end{aligned} \tag{3.4}$$

m étant la masse de l'électron et ε_m la permittivité diélectrique du métal. L'enjeu est donc de trouver le bon ordre de grandeur pour les paramètres a, b, d afin d'expliquer les résultats expérimentaux sur des nanostructures plasmoniques. Le modèle hydrodynamique [62] prévoit respectivement des valeurs de 1, -1 et 1, et constitute un système de référence pour les études ultérieures. Cependant, des données expérimentales [116, 119] ont montré que si la description avec les paramètres a, b et d reste valable, les valeurs des paramètres peuvent dépendre de la fréquence. En particulier, Liebsch et al. [116] proposent une méthode de calcul basée sur une estimation de la fonctionnelle densité dépendante du temps pour décrire la dynamique des électrons au voisinage de la surface. Leurs conclusion est que le paramètre a est le plus dispersif, tandis que les autres sont moins sensibles à la longueur d'onde.

Les simulations développées par Guillaume Bachelier [120, 121] permettent d'évaluer quantitativement le nombre de photons générés par les différentes sources non-linéaires. Comme illustré sur la figure 1.13 du chapitre 1, l'approche combine une partie analytique de définition et propagation des faisceaux d'excitation du champ lointain vers le voisinage de la particule avec une résolution numérique des courants $\vec{j}_{nl} = \partial\vec{P}nl/\partial t$ au sein de la particule, puis le champ proche non-linéaire par résolution des équations de Maxwell et enfin les courants $\vec{j}(2\omega)$ avec la permittivité diélectrique linéaire à 2ω. Une dernière partie analytique reproduit le rayonnement des sources non-linéaires vers le champ lointain et les détecteurs. Chaque contribution des équations 3.2 et 3.3 peut être calculée indépendamment ou simultanément avec les autres, afin notamment de prédire d'éventuels effets d'interférence si les contributions sont estimées être du même ordre de grandeur.

Le but de ces simulations est donc de quantifier les contributions de surface et de volume, en comparant les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques pour différentes configurations, les paramètres étant supposés indépendants de la forme de la particule. Si plusieurs travaux numériques ont considéré que la contribution de volume était négligeable dans les métaux nobles dans la configuration considérée [122, 123], certaines expériences ont montré que cette dernière était nécessaire pour expliquer leurs résultats expérimentaux [124], notamment pour des nanoparticules d'or individuelles [125], en accord avec d'autres travaux théoriques et numériques [126–129]. En outre, tous les paramètres pris en compte dans les simulations présentées ci-après sont fixes à l'exception des paramètres de Rudnick et Stern : l'efficacité de détection totale des photons émis lors des expériences est mesurable, et la permittivité diélectrique du matériau $\varepsilon(\omega)$ est tirée de la littérature [52] : il est donc possible d'exprimer les résultats de simulations directement en termes de puissance en photons par seconde.

Considérons ici des nanoantennes d'aluminium individuelles, telle celle simulée et représentée sur la figure 3.9(b) d'après sa conception avec le logiciel Solidworks. Contrairement à l'or, l'aluminium peut présenter des résonances pour les longueurs d'onde inférieures ou égales à 400 nm en l'absence de transitions interbandes dans cette plage. De plus, malgré des transitions présentes vers 800 nm, la partie réelle fortement négative de sa susceptibilité diélectrique permet toujours la présence de résonances plasmon dans cette gamme, moyennant une plus grande largeur de résonance. Ce faisant, il est a priori possible d'observer simultanément un régime résonant dans le proche infrarouge vers 800 nm ET dans le proche ultraviolet vers 400 nm dans l'aluminium, ce qui s'avère prometteur pour la SHG comme pour la SPDC dans cette gamme de longueur d'onde. En revanche, les transitions interbandes de l'aluminium entraînent un élargissement des résonances plasmon dans le proche infrarouge, ce qui limite l'effet d'exaltation de champ local et augmente l'absorption et donc les pertes par effet Joule.

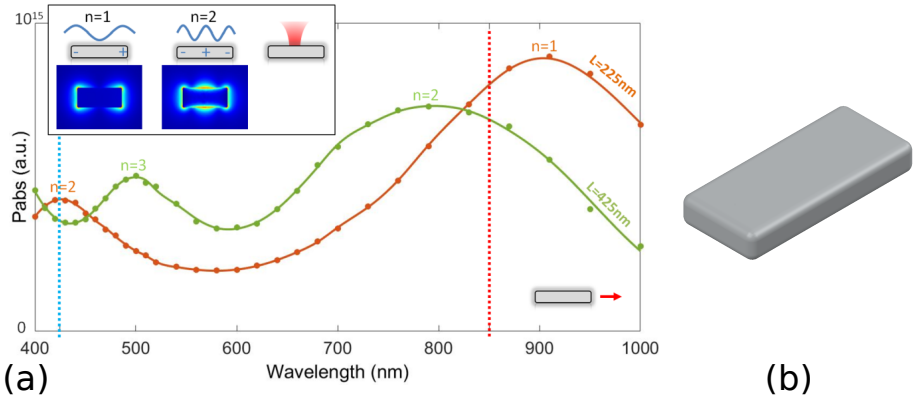


FIGURE 3.9 – (a) Absorption linéaire causée par un dipole (flèche rouge) simulée numériquement pour des antennes (rectangle gris) de longueur 425 nm (en vert) longueur et 225 nm (courbe en rouge), dont la modélisation Solidworks est représentée en (b) (substrat non représenté). Insert : champ local aux fréquences fondamentale et harmonique respectivement pour les modes n=1 et n=2. Figure (a) tirée de [39].

La première étape est de déterminer la réponse spectrale linéaire d'absorption d'une antenne donnée, laquelle doit mettre en évidence la ou les résonance(s) plasmon de surface localisé. La figure 3.9(a) montre l'absorption de deux antennes excitées par un dipôle à proximité, l'une faisant 225 nm de longueur et l'autre 425 nm, toutes deux faisant 100 nm de largeur et 35 nm d'épaisseur et étant posées sur un substrat de verre. On distingue clairement sur la courbe rouge de l'antenne de 225 nm deux régimes de résonance centrés respectivement à 430 et 900 nm, une situation favorable pour des expériences SHG à 850 nm en excitation. Pour la courbe verte de l'antenne de 425 nm en revanche, si deux résonances sont visibles sur la plage montrée, seule la résonance centrée sur 790 nm est compatible avec les conditions expérimentales sus-mentionnées, la longueur d'onde en SHG tombant entre deux résonances successives.

Ces courbes sont à mettre en relation avec les cartographies du champ local illustrées dans l'insert de la figure 3.9 pour les modes de résonance plasmon $n = 1$ et $n = 2$, c'est-à-dire les modes dipolaires et quadrupolaires respectivement. Dans le cas de l'antenne de 225 nm de longueur, le champ fondamental excite le mode dipolaire, engendrant la distribution de champ représentée ; or la polarisation non-linéaire fait intervenir le carré du champ fondamental, ce qui engendre une distribution équivalente au mode quadrupolaire,

lequel est également résonant à la longueur d'onde non-linéaire $\lambda_{exc}/2$. Ce faisant, on peut s'attendre à ce que cette configuration soit très favorable à la génération et au rayonnement des courants non-linéaires générés, à la condition de recueillir le signal généré avec une ouverture numérique suffisante pour collecter l'émission d'un quadrupôle. Les expériences correspondantes permettront de confirmer ou d'infirmer cette prévision.

Ensuite, la seconde étape est de déterminer les coefficients de Rudnick et Stern pour évaluer le poids de chaque terme des équations 3.2 et 3.3 dans le cas de l'aluminium. Pour cela, des cartographies SHG en excitation sont simulées, c'est-à-dire que la particule est scannée devant un faisceau fixe, puis le rayonnement de toute la particule intégré sur la surface des détecteurs est calculé pour la contribution considérée pour chaque point de la cartographie. Le résultat de ces simulations est représenté sur la figure 3.10 pour les antennes de 225 nm (a,b) et 425 nm de longueur (c,d) pour les contributions de surface (a,c) et de volume (b,d).

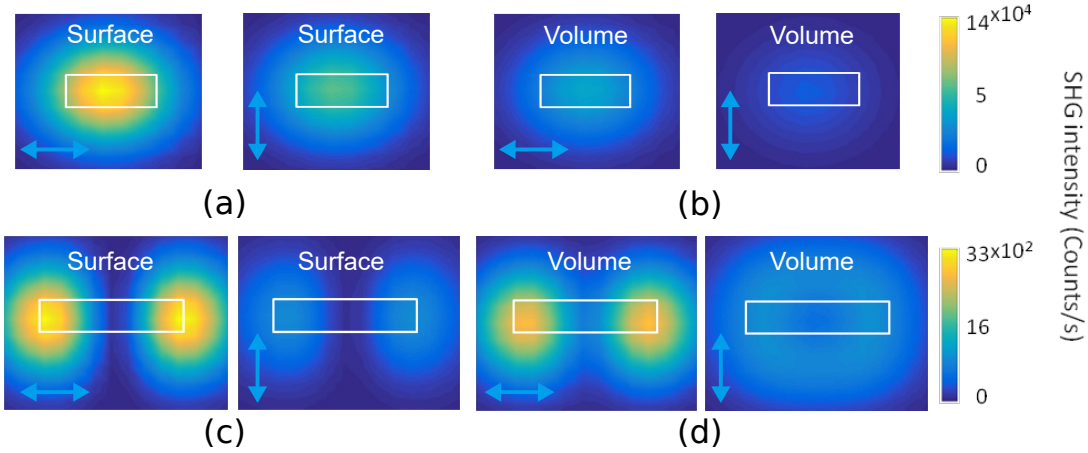


FIGURE 3.10 – Résultats de simulations par éléments finis pour des cartographies en excitation d'antennes en aluminium, avec une polarisation incidente horizontale, pour les contributions de surface et de volume en utilisant les paramètres du modèle hydrodynamique. (a) et (b) : antenne de 225x100x35 nm. (c) et (d) : antenne de 425x100x35 nm.

Pour l'antenne de 225 nm en (a) et (b), aucune différence de morphologie n'est visible pour les deux polarisations de détection, seule l'intensité du signal varie. En revanche pour l'antenne de 425 nm en (c) et (d), si la contribution de surface engendre deux lobes avec une quasi-annulation du signal généré pour les deux polarisations mesurées (conformément à la symétrie de la configuration), la contribution de volume génère une forme de beignet pour la polarisation orthogonale à l'axe de l'antenne, tandis que pour la polarisation horizontale les lobes sont plus resserrés. Il s'agit donc d'une situation où les résultats expérimentaux peuvent déterminer les contributions relatives des termes de surface et de volume, ce qui sera présenté dans la partie 3.2.3.

L'essentiel

- Les simulations numériques par éléments finis développées permettent d'évaluer séparément les contributions de surface et de volume aux courants non-linéaires de particules uniques.
- Les prédictions sont quantitatives et directement comparables à des résultats expérimentaux, et mènent dans certains cas à des distributions spatiales différentes.

3.2.2 Fabrication et caractérisation

Les simulations numériques présentées dans la section précédente ont montré l'importance de la taille et de la morphologie des antennes plasmoniques sur les résonances plasmon de surface localisées (localisation, fréquence de résonance). De plus, les tailles caractéristiques visées sont de l'ordre de la centaine de nanomètres de long et de large, avec une incertitude aussi petite que possible pour assurer des résultats reproductibles. Ces contraintes importantes ont justifié l'élaboration d'un protocole reposant sur la lithographie électronique, une technique dont la résolution atteint théoriquement quelques nanomètres. La mise au point du procédé exact de fabrication a nécessité de nombreuses caractérisations et échecs avant de parvenir à une méthode reproductible et satisfaisante. Le déroulement, dont je présente ci-après les points-clé, est illustré sur la figure 3.11.

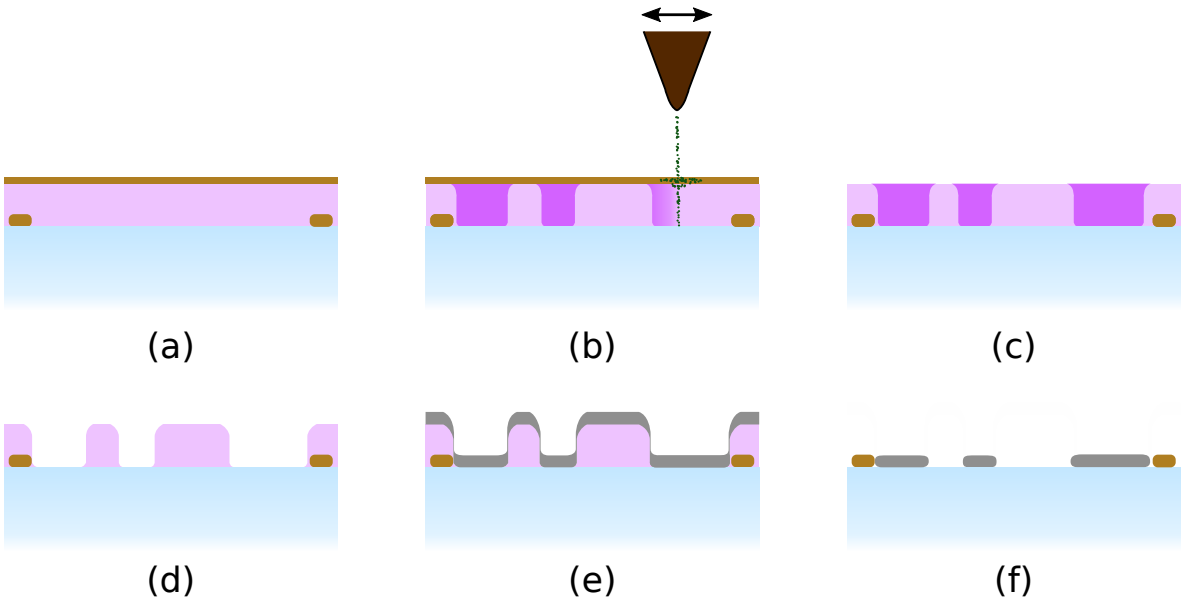


FIGURE 3.11 – Déroulement d'une fabrication de structures plasmoniques en aluminium par lithographie électronique sur substrat de verre disposant de repères d'alignement. (a) Dépôt d'une couche d'or (15 nm, en orange) sur de la résine PMMA (160 nm, en rose). (b) Écriture des motifs avec le faisceau d'électrons dans la résine. (c) Retrait chimique de la couche d'or conductrice. (d) Développement chimique de la résine. (e) Dépôt d'une couche d'aluminium (35 nm d'épaisseur). (f) Résultat après décollement de la résine (ou "lift-off").

Le principe repose sur l'insolation d'une résine électrosensible, dans notre cas du PMMA (polyméthyl méthacrylate), préalablement déposée sur un substrat en verre et étalée par centrifugation pour atteindre une épaisseur de 160 nm. Le substrat étant isolant aux électrons, une couche conductrice (or ou aluminium) de quelques nanomètres d'épaisseur (respectivement 15 ou 20 nm) est déposée par-dessus la résine (160 nm) afin d'évacuer les charges pendant l'insolation. Le réalignement du repère de la lithographie se fait en déterminant par imagerie MEB les coordonnées de structures préexistantes avant insolation ; s'il s'agit d'un substrat vierge, les structures visibles sur la figure 3.11(a) sont remplacées par des grains microscopiques d'argent sur lesquels on fait la mise au point. Le faisceau d'électrons dessine ensuite les motifs désirés selon un plan déterminé comme illustré sur la figure 3.11(b).

Après avoir éliminé chimiquement la couche conductrice en or par une solution de KI/I_2 (figure 3.11(c)), la résine insolée est développée pour enlever les parties exposées aux électrons, au moyen d'une solution de méthylisobutylcétone (MIBK) et isopropanol (IPA) à température ambiante (figure 3.11(d)). Un deuième protocole est possible pour cette étape, en utilisant une solution IPA/eau distillée dans un bain-marie à 0°C. Les structures obtenues à la fin sont montrées sur la figure 3.12 telles qu'elles apparaissent en microscopie électronique à balayage (MEB, fausses couleurs) : on ne constate pas d'amélioration très significative sur la morphologie et la netteté des antennes entre la première méthode ((b)) et la seconde ((a) et (c)), malgré les observations de Cord *et al.* [130] [2]. Une explication est un léger sur-développement et/ou sur-insolation de la résine à cause du substrat isolant, ce qui étale les motifs dessinés. Je n'ai cependant découvert cette technique qu'au cours de ma troisième année de thèse, soit juste avant de fabriquer les structures hybrides, ne laissant que peu de temps pour l'optimisation de la méthode. Les antennes plasmoniques individuelles ayant servi à l'optimisation de leur réponse SHG (sans cristal) ont quant à elles été obtenues à l'aide du premier protocole.

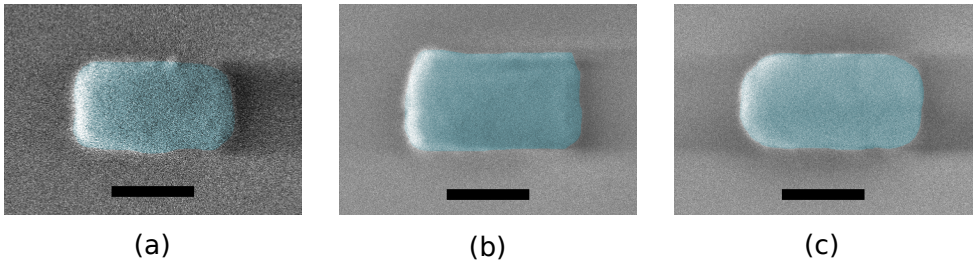


FIGURE 3.12 – Images MEB d'antennes en aluminium, réalisées avec (a) développement à froid et dépôt lente, (b) développement à l'ambiante et dépôt standard, (c) développement à froid et dépôt rapide. La solution retenue pour les structures hybrides a été un développement à froid avec un dépôt rapide (voir section 3.2.4).

La résine ainsi développée est ensuite exposée à un plasma d'oxygène pendant quelques secondes pour nettoyer le fond des zones exposées aux électrons, puis insérées dans une machine de dépôt par évaporation induite par un faisceau d'électrons de chez Plassys. Son principe est simple : un faisceau d'électrons est dirigé vers une cible contenant un matériau à déposer (or, aluminium, platine, titane...), lequel chauffe et se sublime localement. Le gaz passe ensuite par une ouverture contrôlée à distance et arrive vers l'échantillon,

2. Les antennes des figures 3.12(b) et (c) sont plus "lisses" d'aspect en raison de la différence de vitesse de dépôt du métal, et non d'un développement différent.

sur lequel il se solidifie en formant une couche uniforme (dans la limite de l'angle solide couvert par l'échantillon). Le rythme de dépôt est contrôlé par une balance à quartz exposée au flux de matériau, qui indique le taux de dépôt en mesurant la variation de sa fréquence de résonance due à l'alourdissement progressif de la balance. On obtient ainsi une couche de matériau uniforme, comme indiqué sur la figure 3.11(e), d'épaisseur 35±1 nm. Si cette machine est indisponible, une autre machine d'évaporation est à disposition, en utilisant cette fois l'effet Joule induit par un fort courant passant dans un filament de tungstène pour chauffer et sublimer le matériau à déposer : la pureté du matériau est alors quelque peu dégradée, en raison de la condensation occasionnelle de gaz et d'huile sur l'échantillon refroidi à l'azote liquide. Pour les structures réalisées, plusieurs vitesses de dépôt ont été essayées pour améliorer leur réponse non-linéaire comme indiqué sur la figure 3.12, la différence principale étant l'augmentation de la taille des "grains" cristallins. Je discute l'influence de ce paramètre dans la section suivante.

Enfin, la dernière étape est appelée décollement ou "lift-off", et consiste en le décollement de la couche de résine insolée et du métal déposé par-dessus, comme indiqué sur la figure 3.11(f). Le principe est de dissoudre la résine qui n'a pas été insolée au moyen d'une attaque chimique, en utilisant un bain de NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) chauffé à 80°C, en enlevant ainsi tout le métal déposé par-dessus. On peut se représenter la situation comme similaire à la technique du pochoir en peinture, à la différence que les motifs sont dessinés dans le pochoir alors qu'il est déjà appliqué sur la surface à dessiner. Après cela, toutes les zones électroniquement insolées sont donc recouvertes de métal selon les motifs dessinés au préalable, avec une précision de l'ordre de quelques nanomètres. En raison de la nature du substrat et du développement, une augmentation systématique de la taille des motifs de l'ordre de 15 nm est observée et doit être prise en compte.

Pour les échantillons utilisés dans les expériences, au moins deux étapes de lithographie sont nécessaires, une pour des motifs grossiers en or servant au réalignement électronique et optique pour les expériences, l'autre pour la réalisation de structures plasmoniques détaillées. Comme déjà mentionné, la deuxième lithographie utilise alors une méthode de réalignement sur des structures en or déjà présentes afin d'avoir le même système de coordonnées d'une lithographie à une autre à l'échelle de l'échantillon entier, de taille (10 mm)^2, avec une précision de quelques nanomètres. Toutefois, des décalages importants ont été observés sur des échantillons entre deux étapes de lithographie électronique, visibles sur l'image MEB de la figure 3.13(b) pour laquelle de nouvelles antennes plasmoniques, en violet, sont censées encadrer précisément deux antennes déjà présentes (en turquoise) selon le dessin initial en (a). Au lieu de cela, les antennes sont décalées d'une distance allant de quelques dizaines de nanomètres à 600 nanomètres de façon systématique (530 nm dans le cas de figure). Trois explications, à mon avis complémentaires, permettent d'interpréter cela :

- une dérive mécanique et/ou thermique dans la machine de lithographie électronique pendant l'exposition de l'échantillon aux électrons lors de la première étape de lithographie, laquelle dure plusieurs dizaines de minutes ;
- la déflection du faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon, à cause d'un courant trop fort et donc de l'accumulation locale de charges sur la résine ;
- la zone d'écriture du masqueur, pour laquelle seule le faisceau d'électrons est dévié sans que l'échantillon ne soit déplacé, est trop grande (500 µm par 500 µm) avec une trop grande incertitude sur la déviation du faisceau.

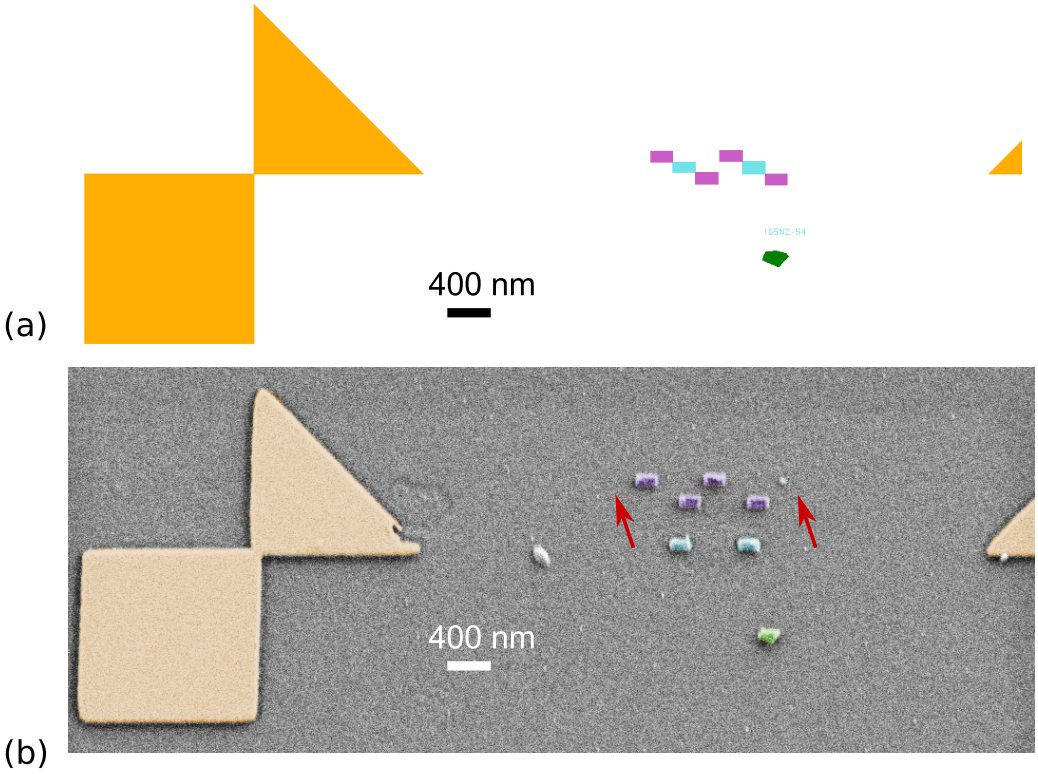


FIGURE 3.13 – (a) Dessin de conception et (b) image MEB en fausses couleurs d'antennes lithographiées (en violet) sensées encadrer des antennes préexistantes (en turquoise), en utilisant les marquages en or (en orange) pour le repérage. Un décalage de plusieurs centaines de nanomètres est visible, très supérieur à la précision requise pour encadrer le cristal indiqué en vert. La déformation du marquage est un effet d'image.

Après ces observations, le protocole de lithographie a été revu pour obtenir un réalignement plus précis. Notamment, le courant électronique a été abaissé, la zone d'écriture du masqueur ramenée à 200x200 µm, et le temps d'écriture réduit au plus possible en employant des motifs creux pour les larges bandes utilisées sur les côtés de l'échantillon pour signifier le début de la zone d'intérêt. Je reviendrai dans le chapitre 4 sur ce décalage et l'impact sur les structures hybrides produites.

L'essentiel

- Les structures plasmoniques sont fabriquées par lithographie électronique et dépôt de métal par évaporation électronique.
- Une procédure de réalignement sur des structures existantes est utilisée pour les lithographies successives.

3.2.3 Mesures expérimentales : de l'origine de la SHG dans des nanoantennes plasmoniques individuelles en aluminium

Conformément à l'objectif formulé au début de cette section, je présente maintenant les principaux résultats expérimentaux de la SHG émise par des nanoantennes plasmoniques uniques, avec comme objectifs de pondérer les contributions de surface et de volume pour l'aluminium d'une part, et de valider les prédictions quantitatives du modèle numérique d'autre part, pour l'intensité de SHG générée comme pour l'existence de résonances plasmon de surface localisées. Je précise que ces expériences ont été effectuées et analysées par Maëliss Ethis de Corny dans le cadre de l'article [39] ; ce sont cependant les mêmes structures (en termes de forme, de fabrication et de matériau) que celles utilisées par la suite pour les structures hybrides cristal non-linéaire - antennes plasmoniques.

3.2.3.1 Vérification du signal SHG

La première étape indispensable est de confirmer que le signal émis par la structure étudiée, ici une antenne d'aluminium lithographiée, correspond bien à de la SHG et non à une autre source de signal incohérent. Pour cela, comme pour les nanocristaux de KTP dans la section 3.1.3, on mesure le spectre du signal à longueur d'onde d'excitation fixée, ainsi que la dépendance de l'intensité mesurée en fonction de la puissance incidente. La figure 3.14(a) montre le spectre du signal mesuré sur une antenne d'aluminium de 225 nm de longueur par 100 nm de largeur et 35 nm d'épaisseur, excitée avec 125 µW de puissance moyenne à 850 nm et une polarisation linéaire selon l'axe principal de l'antenne : comme dans le cas du nanocristal, on constate une largeur spectrale fine compatible avec celle du monochromateur (8 nm). Seul un léger bruit de fond est détectable entre 550 et 600 nm, en contraste avec des structures plasmoniques en or connues pour leur fluorescence [131]. De plus, la figure 3.14(b) présente la dépendance du signal mesuré en fonction de la puissance incidente au carré : une régression linéaire montre un très bon accord entre la théorie et l'expérience, avec $R^2 = 0.996$. À partir de ces deux résultats, on peut donc affirmer que le signal mesuré à 425 nm est bien de la SHG générée par les antennes, le substrat ayant déjà été invalidé comme source de signal non-linéaire dans la partie 3.1.3.

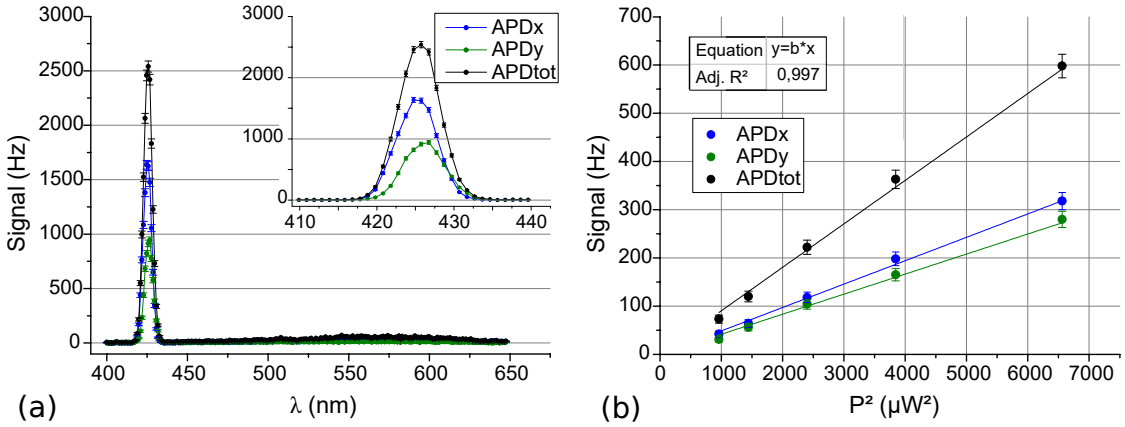


FIGURE 3.14 – (a) Spectre d'une antenne d'aluminium de 225x100x35 nm excitée par un laser impulsionnel à 850 nm et 170 µW polarisé selon l'axe x principal de l'antenne. (b) Signal mesuré sur une antenne similaire en fonction de la puissance incidente au carré (mêmes conditions d'excitation), et coefficient R^2 de la régression linéaire pour la somme des intensités.

3.2.3.2 Influence des résonances plasmons de surface localisés

Ensuite, nous avons fait varier la longueur des antennes de 125 à 525 nm par pas de 50 nm, à largeur et épaisseur fixées, dans le but d'influer sur la fréquence des modes de résonance plasmon de surface localisé, et ainsi comparer les résultats aux simulations de la section 3.2.1. Comme rappelé sur la figure 3.15(a), le modèle numérique prévoit un régime doublement résonant en SHG pour une antenne de 225 nm de longueur, avec des modes de résonance dipolaire et quadrupolaire respectivement aux fréquences fondamentale et harmonique supposés additionner leurs effets sur la SHG générée. La figure 3.15(b) montre les résultats expérimentaux pour des cartographies en excitation pour des antennes de longueur croissante, symbolisées par le rectangle blanc à l'échelle, avec un faisceau d'excitation à 850 nm polarisé selon l'axe long des antennes et de puissance moyenne 245 µW. On constate une première augmentation de signal lorsque l'antenne fait environ 200 nm de longueur, puis une diminution, l'apparition de deux lobes sur la cartographie puis une nouvelle augmentation de signal pour une longueur d'environ 450 nm, avant que le signal ne diminue à nouveau pour des tailles supérieures. Ces observations confirment deux choses :

- les résonances plasmon de surface localisé prédites par les simulations sont bien observées grâce à leur effet sur l'intensité SHG, avec un facteur 35 d'exaltation entre une antenne non résonante (50 photons/s) et celle de 225 nm de longueur (1725 photons/s) ;
- le régime doublement résonant explique l'augmentation de signal d'un facteur 7.5 par rapport au cas simplement résonant d'une antenne de 425 nm de longueur.

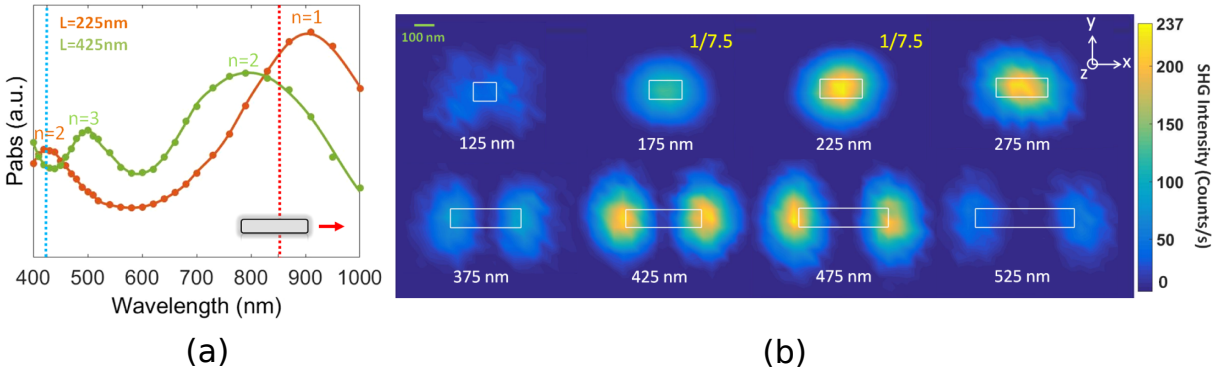


FIGURE 3.15 – (a) Spectre d'absorption simulé d'antennes d'aluminium excitées par un dipole. (b) Cartographies SHG expérimentales d'antennes d'aluminium de longueur croissante.

3.2.3.3 Détermination de l'origine de la SHG émise par les antennes

La discussion de la partie 3.2.1 a abouti à une prédiction directement vérifiable par l'expérience : selon les simulations, pour une antenne de 425 nm de long, les contributions de surface et de volume mènent à deux cartographies différentes lorsque l'antenne est excitée selon son axe principal ou axe x sur la figure 3.15(b) et le signal est mesuré selon l'axe orthogonal ou axe y. En particulier, comme visible sur la figure 3.16(b), les contributions de surface doivent quasiment s'annuler pour une excitation centrée sur l'axe médian de l'antenne, tandis que la contribution de volume prédit deux rebonds sans

annulation d'amplitude égale au quart du signal maximal de la figure (a). La cartographie de la figure 3.15(b) et la coupe effectuée selon la ligne en pointillés et représentée sur la figure 3.15(d) apportent une confirmation explicite : **la contribution de volume telle que prédite par le modèle hydrodynamique [62] est négligeable dans le cas de l'aluminium déposé** avec nos conditions d'observation.

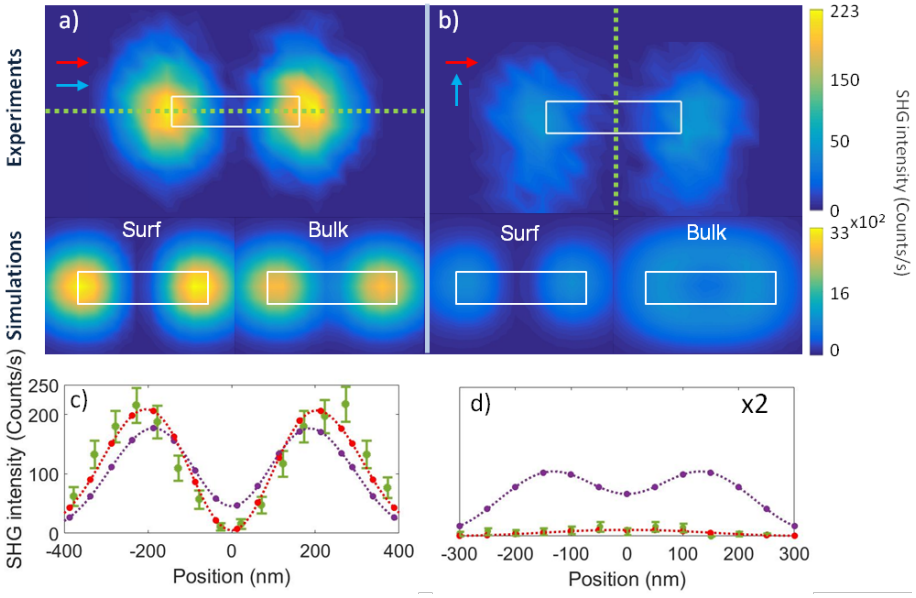


FIGURE 3.16 – Comparaison entre les cartographies SHG expérimentales (en haut, (a) et (b)) et simulées, soit en ne tenant compte que de la réponse de surface (gauche), soit celle du volume (droite) pour deux polarisations de signal orthogonales. (c) et (d) : coupe des cartographies expérimentales (a) et (b) respectivement selon les tracés indiqués en pointillés, avec les amplitudes des réponses de surface et de volume telles que prédites par le modèle hydrodynamique [62]. Figure tirée de [39].

Comme dernières remarques, les simulations prévoient non seulement le bon rapport d'intensité SHG entre les cartographies d'antennes de longueur croissante, mais sont aussi en accord quantitatif avec la puissance optique mesurée en photons par seconde, une fois l'efficacité totale de détection prise en compte (estimée à environ 5% à la longueur d'onde étudiée). Enfin, les observations sont en accord avec les valeurs expérimentales de Teplin et al. [132], qui ont également mesuré une contribution de surface $\chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp}$ bien supérieure aux autres contributions de surface ainsi qu'à celles de volume.

L'essentiel

- Les expériences SHG sur des antennes individuelles d'aluminium confirment l'existence d'un régime doublement résonant favorable à la production et au rayonnement du signal généré.
- La contribution de volume est surévaluée par le modèle hydrodynamique dans l'aluminium.
- Les simulations ont prédit avec succès les résultats expérimentaux de façon qualitative et quantitative.

3.2.4 Dégradation de la réponse non-linéaire

Après les mesures présentées dans la section précédente, le montage expérimental a été légèrement modifié (changement de miroir dichroïque, réalignement, changement d'APD) afin notamment de rendre les expériences compatibles avec les expériences en SPDC. Pour préparer la suite et rendre comparables les résultats précédents, j'ai mesuré de nouveau le signal SHG émis par des antennes de 225x100x35 nm en aluminium à une puissance comparable, avec 1 nm/s de vitesse de dépôt de l'aluminium au lieu de 0.1 nm/s. En effet, une étude récente [133] rapporte l'amélioration des propriétés optiques de films d'aluminium lorsque la vitesse de dépôt augmente, ce qui nous a poussé à modifier légèrement le protocole de fabrication des antennes. Le signal mesuré s'est avéré être entre 4 et 5 fois plus important que précédemment à puissance identique, ce qui était très inattendu. D'autre part, lors des mesures, des variations importantes de signal ont été remarquées, pouvant multiplier l'intensité par un facteur 5 pendant une dizaine de secondes, tandis qu'après quelques heures d'observations le signal mesuré était 2 à 3 fois plus faible qu'initialement.

Ces observations ont nécessité une étude plus approfondie des antennes afin d'obtenir des structures aussi reproductibles que possible et avec un comportement compatible avec la réalisation et l'étude de structures hybrides. Pour caractériser et comprendre cela, j'ai commencé par étudier l'évolution du signal SHG des antennes d'aluminium au cours du temps sous l'influence du faisceau laser. Pour éviter toute dérive mécanique et/ou thermique déplaçant le faisceau laser par rapport à l'échantillon, des étapes d'optimisation sont réalisées à intervalles réguliers à la fois pour la position et la focalisation du faisceau d'excitation par rapport à l'antenne. Les mesures sont présentées sur la figure 3.17(a) en échelle logarithmique, sur une durée de 15 heures avec une mesure toutes les 2.5 secondes, pour l'antenne mesurée par microscopie par force atomique (AFM) sur la figure 3.17(b). On remarque une décroissance très marquée lors de la première heure, faisant passer la SHG de 8000 photons/s à moins de 2000, et ce même après optimisation. De plus, une décroissance plus lente est visible sur toute la durée de l'acquisition, avec une diminution de l'intensité de 11.5% par heure en moyenne. On remarque enfin des sursauts d'intensité se produisant de façon aléatoire, lesquels durent typiquement entre une et quelques dizaines de secondes. Pour vérifier qu'il s'agit bien d'un phénomène propre aux antennes et non à la plate-forme expérimentale, j'ai effectué le même type de mesures sur un cristal unique de KTP dans les mêmes conditions, dont la mesure AFM est présentée sur la figure 3.17(d). Le résultat présenté sur la figure 3.17(c) montre sans ambiguité qu'après chaque optimisation, le signal du cristal revient à sa valeur initiale même après une dizaine d'heures d'observation continue. Pour clore ces observations, l'intensité SHG de l'antenne mesurée après 2 jours sans observation était restée identique au dernier point de mesure : le signal mesuré à $t = 0$ de la figure 3.17(a) n'est donc jamais retrouvé.

Ces mesures ont des conséquences importantes :

- les propriétés physiques et/ou chimiques des antennes d'aluminium changent manifestement au cours du temps ;
- des phénomènes de dérive sont clairement visibles sur les mesures, nécessitant en moyenne une optimisation de la position toutes les 20 minutes ;
- "le" signal d'une antenne d'aluminium ne peut être défini que sur une échelle de temps d'observation relative donnée.

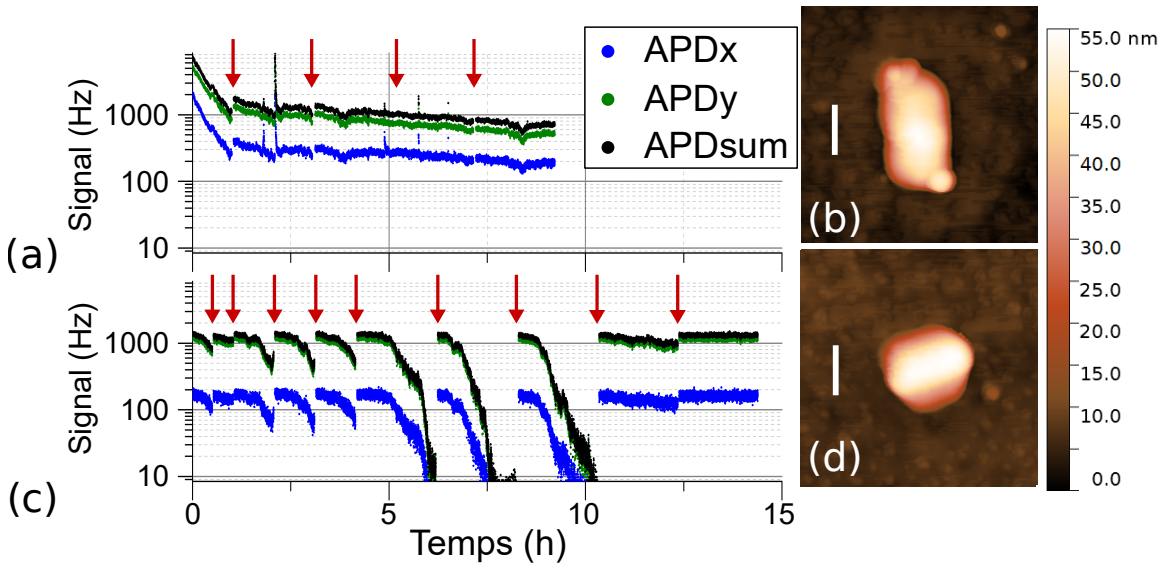


FIGURE 3.17 – (a) Intensité SHG en échelle logarithmique mesurée au cours du temps sur une antenne d'aluminium de 225x100x40 nm, dont l'image par AFM est représentée en (b). (c) Intensité mesurée sur un cristal de KTP visible en (d) dans les mêmes conditions. Les flèches rouges indiquent les étapes d'optimisation. Échelle : 100 nm.

Autrement dit, les antennes ne sont pas exploitables en l'état pour des mesures SHG au sein de structures hybrides aluminium-diélectrique, en raison de cette évolution importante de leurs propriétés au cours du temps qui rendent impossible toute comparaison quantitative entre expériences et simulations. Des mesures AFM présentées sur la figure 3.17(b) ne montrent en outre aucune différence notable entre une antenne après observation avec le laser et une antenne intacte, même après plus de 10 h d'observation en continu : une simple vaporisation ou fusion partielle de l'antenne est donc également exclue, les excroissances visibles à l'image étant toujours présentes.

Ces dernières observations semblent indiquer une origine physico-chimique de ces effets, c'est-à-dire sans perte de matière mais avec modification interne (oxydation, reconfiguration cristalline...). J'ai donc décidé de modifier le protocole de fabrication, en cherchant des paramètres appropriés pour obtenir des antennes ne présentant pas les phénomènes mesurés. Pour cela, je me suis basé sur l'étude [133] qui indique que l'aluminium évaporé de façon rapide (typiquement 15 nm/s) présente de meilleures propriétés linéaires et non-linéaires que l'aluminium déposé de façon plus lente (0,1 nm/s), notamment pour l'absorption. Deux explications à cela sont avancées : d'une part une vitesse d'évaporation plus rapide mène à des cristaux d'aluminium plus grands et donc des nanostructures plus homogènes, et d'autre part l'aluminium n'a pas le temps d'être contaminé par d'autres gaz présents dans la chambre de dépôt à ces vitesses-ci, limitant du coup le risque d'oxydation entre les cristaux (ou "grains") d'aluminium.

En outre, deux méthodes de développement sont possibles comme évoqué dans la section 3.2.2, l'une à température ambiante, l'autre à 0°C. D'après [130], l'intérêt de la méthode à froid est d'améliorer la netteté des bords des structures réalisées grâce à la température plus faible. En revanche, le développement étant plus doux, la dose d'électrons nécessaire pour insoler et développer la résine est plus importante à épaisseur donnée. La figure 3.18 montre les observations MEB de trois antennes avec le même

motif et trois techniques de fabrication différentes : (a) développement froid et dépôt d'aluminium lent (0,01 nm/s), (b) développement standard (tiède) et dépôt standard (0,1 nm/s), (c) développement froid et dépôt rapide (1 nm/s). Du point de vue de la morphologie des antennes, les bords sont plus arrondis en (a), une conséquence supposée de la plus grande vitesse de dépôt. On distingue des petits grains sur les images MEB (b) et (c) avec un aluminium déposé plus lentement, tandis qu'une couche d'aluminium déposée rapidement présente un aspect plus lisse sur l'image (a), en accord avec [133]. Nous n'avons en revanche pas testé d'évaporation à 15 nm/s : la seule machine permettant ces conditions fonctionne par effet Joule, mais le vide de l'enceinte est insuffisant pour éviter la contamination chimique de l'aluminium déposé.

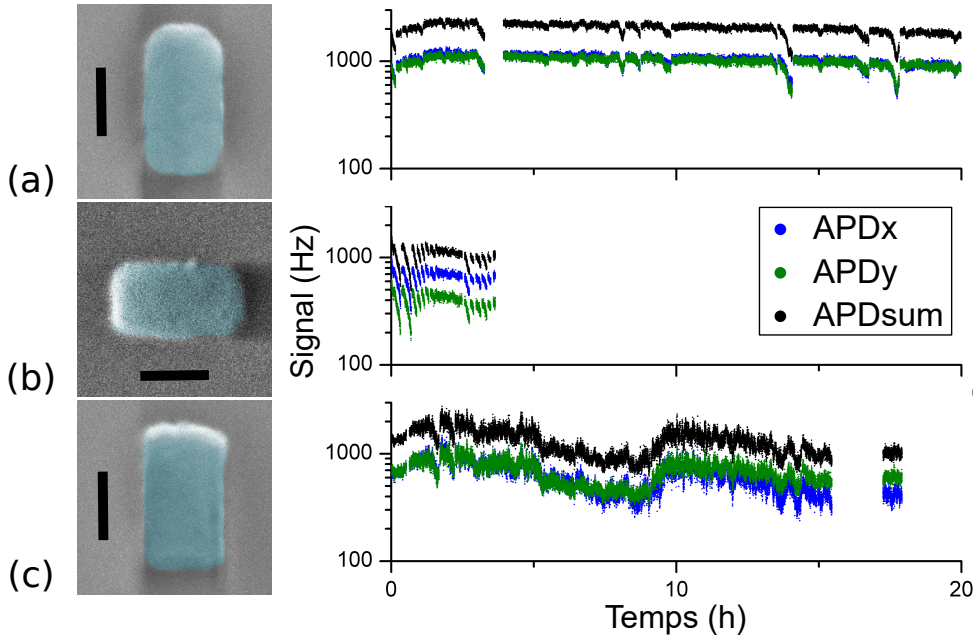


FIGURE 3.18 – Images MEB d'antennes en aluminium, réalisées par (a) développement à froid et dépôt rapide, (b) développement à l'ambiante et dépôt standard, (c) développement à froid et dépôt lente. À droite, intensité SHG associée à chaque structure en fonction du temps pour une taille et des conditions expérimentales identiques. Les optimisations de la position de l'échantillon par rapport au laser ont lieu toutes les 20 minutes au plus. Échelle : 100 nm.

Les mesures SHG en fonction du temps sont présentées sur la figure 3.18. On constate une diminution au cours du temps dans tous les cas, mais l'aluminium évaporé à 1 nm/s (a) présente une décroissance de 1% par heure en moyenne, nettement moins marquée que l'aluminium à 0.1 nm/s (b) ou 0.01 nm/s (c) (6.5% par heure en moyenne pour les deux), en accord avec les conclusions de [133]. Pour expliquer la différence entre ces résultats et ceux de la figure 3.17(a), j'avance l'hypothèse que l'aluminium utilisé pour les structures précédentes a pu être contaminé au niveau du matériau utilisé pour le dépôt, d'autres observations effectuées sur des échantillons réalisés à Nanofab (après la réalisation des antennes étudiées dans la partie 3.2.3) présentant également des anomalies. La petite taille des antennes de mes échantillons ne permet cependant pas de vérifier cette hypothèse par des mesures par analyse dispersive en énergie pour confirmer ou infirmer la piste d'une contamination chimique de l'aluminium, ou encore celle d'une oxydation photo-activée (phénomène inconnu dans la littérature pour l'aluminium à ma connaissance).

Enfin, j'ai cherché à tester la reproductibilité des mesures SHG sur plusieurs antennes d'aluminium partageant le même dessin, les mêmes étapes de conception et les mêmes conditions expérimentales. Pour cela, j'ai répertorié le signal émis par des antennes dites de référence, toutes dessinées pour faire 225x100 nm (antennes à 0°) ou 100x225 nm (antennes à 90°), utilisées comme point de repère en SHG lors d'études sur des cristaux de KTP, avec un faisceau d'excitation à 850 nm, 280 µW et polarisé linéairement selon le grand axe de chaque antenne. Pour rendre l'observation systématique et limiter les variations dues à la décroissance du signal au cours du temps observée précédemment, l'intensité est mesurée après deux étapes d'optimisation, l'une pour la position de l'échantillon par rapport à l'axe optique, l'autre pour la position de l'objectif le long de l'axe optique. Les statistiques sont représentées sur la figure 3.19, avec 106 antennes à 0°(en rouge) et 77 à 90°(en vert). On constate que la moyenne des deux ensembles est identique à 500 Hz prêts, mais la dispersion des résultats est telle que la valeur maximale mesurée est égale à 3 fois la valeur minimale.

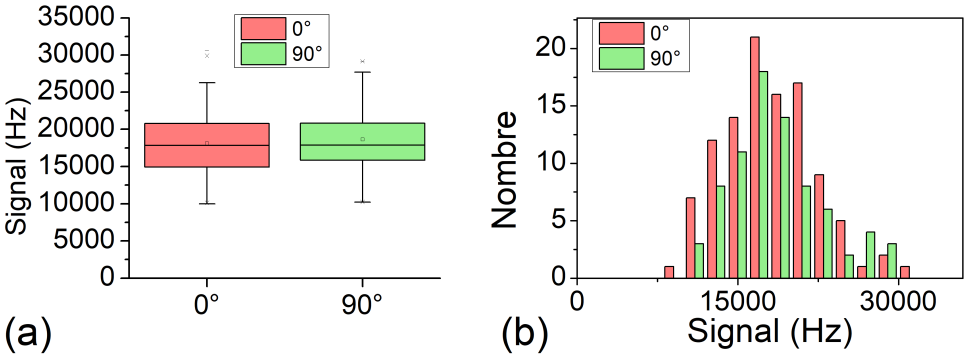


FIGURE 3.19 – Répartition statistique du signal d'antennes de même motif, en représentation en boîte (a) et en barres (b), pour 106 antennes à 0°et 77 à 90°. Les valeurs moyennes sont respectivement de 18111 et 18622 Hz, et les écarts-type de 4466 et 4321 Hz.

Pour expliquer cette variabilité, il faut tenir compte du fait que ces antennes sont doublement résonantes, c'est-à-dire avec une résonance plasmon de surface localisée à la longueur d'onde d'excitation et au second harmonique. Une petite différence de taille et/ou de morphologie peut donc avoir des conséquences importantes sur l'amplitude du champ au voisinage de l'antenne, en raison du décalage spectral des résonances induit par ces changements. De plus, une variation de l'amplitude du champ au fondamental de 30% entraîne une intensité SHG 3 fois plus importante : la variabilité observée est donc compatible avec celle attendue pour ces structures doublement résonantes, la précision sur la taille des antennes n'étant que d'environ 5 nm (variabilité observée sur les images MEB).

L'essentiel

- Des phénomènes mal compris induisent une décroissance du signal SHG d'antennes d'aluminium à l'échelle de quelques heures d'observation, ainsi que des sursauts de signal.
- La modification des conditions de dépôt du métal permet de réduire considérablement l'amplitude des variations par un facteur 6.
- La distribution statistique de signal des antennes est compatible avec la précision du protocole de fabrication et leur caractère doublement résonant.

Acronymes utilisés

- AFM (*Atomic Force Microscopy*) : microscopie à force atomique.
- APD (*Avalanche PhotoDiode*) : photodiode à avalanche.
- KTP (*Kaliumtitanylphosphat*) : cristal de titanyl phosphate de potassium.
- MEB : microscopie à balayage électronique.
- SFG (*Sum Frequency Generation*) : génération de fréquence somme.
- SHG (*Second Harmonic Generation*) : génération de second harmonique.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique spontanée.
- TEM (*Transmission Electronic Miscroscopy*) : microscopie électronique en transmission.

Chapitre 4

Structures hybrides plasmoniques non-linéaires pour la SHG

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réponse non-linéaire de nanocristaux de KTP et d'antennes plasmoniques en aluminium pouvait être simulée de façon qualitative et quantitative en lien avec les expériences, tandis que la qualité du métal utilisé doit être prise en compte pour une comparaison quantitative avec les expériences réalisée sur les antennes. Il reste désormais à associer ces deux éléments sous la forme de structures hybrides métal-cristal non-linéaire. Cette association entre des antennes exaltant localement les champs et favorisant leur rayonnement d'une part, et un cristal non-linéaire pour effectivement générer le processeur non-linéaire d'autre part, a d'abord été étudiée par simulation numérique pour optimiser les différents paramètres a priori. Une fois la bonne géométrie trouvée, la réalisation pratique de ces structures requiert un protocole de nanofabrication exigeant, qui a nécessité un développement important et de nombreuses tentatives avant d'aboutir avec succès à la réalisation et l'étude de structures optimisées. Ce chapitre est organisé en reprenant cette démarche, en commençant par l'étude numérique préliminaire de ces hybrides et leur optimisation, puis en détaillant le protocole de fabrication final utilisé, avant de terminer par l'étude non-linéaire des structures hybrides obtenues avec de l'aluminium ou de l'or.

4.1 Principales prédictions numériques

4.1.1 Présentation des paramètres

On se propose d'étudier en SHG des structures hybrides individuelles de type dimère plasmonique avec un nanocristal non-linéaire en son centre, une géométrie déjà étudiée en THG [93] et SHG [35] dans des grilles de nanostructures, et à l'échelle du nano-objet individuel en THG [94]. Leur géométrie est du type de celle de la figure 4.1. Comme précédemment, les structures ont un rayon de courbure minimal de 10 nm afin d'éviter des effets de pointe irréalistes et de reproduire les formes réellement obtenues pour les échantillons. Pour la SHG, tout le principe du calcul numérique est donc de déterminer le champ au fondamental dans toute la structure en fonction du point de focalisation, puis de calculer de façon autoconsistante les courants non-linéaires générés, avant de les faire rayonner en champ lointain par l'ensemble antennes+cristal.

Le modèle numérique développé a déjà fait ses preuves en termes de fidélité avec l'expérience et de capacité prédictive concernant la réponse SHG de cristaux non-linéaires individuels (section 3.1 du chapitre 3) comme d'antennes plasmoniques [39], tant pour leur réponse spectrale que leur répartition spatiale des modes en excitation. Cependant la situation est plus complexe pour les structures hybrides, puisqu'il faut prendre en compte simultanément la réponse linéaire et non-linéaire de tous ces éléments, et ce de façon absolument quantitative. Là est tout l'intérêt de la démarche entreprise auparavant : chaque élément a été modélisé avec succès au vu des résultats expérimentaux obtenus, ce qui justifie de mener des études numériques a priori en variant les paramètres de chaque structure (longueur des antennes, espacement avec le cristal, matériau...), plutôt qu'une étude empirique systématique suivi de simulations dont les paramètres sont ajustés d'après les expériences.

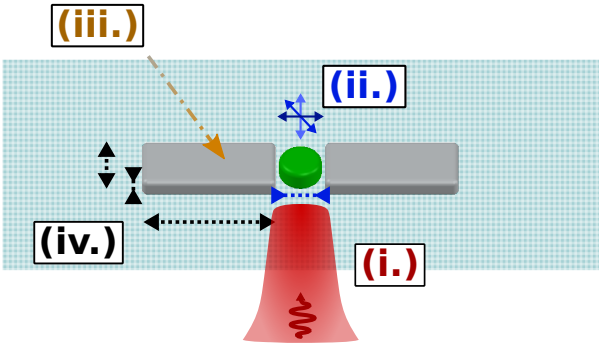


FIGURE 4.1 – Structure hybride aluminium-KTP sur substrat de verre simulée avec Comsol, créée avec le logiciel Solidworks, et jeux de paramètres à faire varier en lien avec la liste du texte.

Les simulations permettent de modifier tous les paramètres physiques impliqués dans les expériences afin d'optimiser les structures en SHG. Ceux-ci peuvent être regroupés en 4 catégories principales, représentées schématiquement sur la figure 4.1 :

(i.) la **longueur d'onde** et la **polarisation d'excitation** ;

(ii.) la **taille** et l'**orientation du cristal** ;

(iii.) le **matériau** des antennes ;

(iv.) les **paramètres géométriques des antennes**, c'est-à-dire leurs largeurs, hauteurs, longueurs et espacement.

Pour limiter le nombre d'études à réaliser, nous avons d'abord choisi de fixer la longueur d'onde d'excitation à 850 nm afin de pouvoir comparer et utiliser directement les résultats présentés dans le chapitre 3. Ensuite, les caractéristiques des cristaux de KTP (angles d'Euler, taille) sont celles de cristaux caractérisés en MEB et mesurés en SHG individuellement. Par conséquent, les antennes sont alignées d'après l'angle ϕ de chaque cristal dans les simulations, c'est-à-dire que l'axe du dimère est aligné (dans le plan de l'échantillon) avec l'axe z du KTP.

Pour le critère (iii.) du matériau, le choix a été fait d'utiliser des antennes en or ou en aluminium. Si l'or est couramment utilisé pour des études en optique non-linéaire y compris pour des structures hybrides [35, 37, 38, 89, 93], l'aluminium est notablement

moins considéré pour ce genre d'applications en raison des transitions inter-bandes vers 800 nm qui élargissent spectralement et diminuent l'amplitude des résonances pour cette plage de longueurs d'onde. Le choix de ce matériau se justifie cependant à la lumière de l'étude présentée au chapitre 3 [39], puisque le phénomène de double résonance au fondamental et à l'harmonique peut avoir lieu dans l'aluminium pour des longueurs d'onde inférieure à 500 et même 400 nm, la partie réelle de ε étant suffisamment négative pour que la condition de résonance plasmon soit respectée malgré une absorption plus importante. Le protocole de fabrication ne nécessite en outre aucun ajustement pour passer de l'un à l'autre si ce n'est le choix du matériau déposé lors de l'évaporation. Le but de réaliser des structures en or ou en aluminium est également de prouver la fiabilité du modèle numérique utilisé dans le cas de plusieurs matériaux, et ce alors que la réponse non-linéaire de l'or est donnée par sa réponse de volume et/ou celle de surface en fonction de la configuration [121].

De fait, seuls les paramètres (iv.) relatifs à la géométrie du dimère plasmonique peuvent être modifiés pour optimiser l'intensité non-linéaire pour un cristal et un matériau plasmonique donnés. Nous allons maintenant voir l'influence de chaque paramètre sur l'optimisation de la SHG, et les conséquences à en déduire pour la fabrication "concrète" des structures hybrides.

4.1.2 Optimisation numérique des structures hybrides

Dans cette partie, nous étudions des structures hybrides élaborées à partir de deux cristaux de KTP observés expérimentalement, l'un étant dédié à une structure plasmonique en aluminium, l'autre en or. Les deux cristaux ont été modélisés comme des cylindres, dont l'aire est déduite des observations MEB, et de hauteur fixée à 40 nm. Les rayons des cylindres ont été fixés à 36 nm pour le cristal dédié à l'aluminium, et à 46 nm pour celui dédié à l'or. Je précise de nouveau que les simulations tiennent compte simultanément de la réponse non-linéaire du cristal et des antennes plasmoniques au moyen des paramètres de Rudnick et Stern déterminés expérimentalement dans la littérature [121, 132].

L'étude des nanoantennes plasmoniques individuelles du chapitre 3 a montré que leur réponse linéaire et non-linéaire dépend fortement de la longueur des antennes, en raison du déplacement spectral des résonances plasmon de surface localisé et à la modification de leur amplitude liée aux modes d'antennes. De plus, d'autres études sur des antennes dimères en or non encore publiée indiquent que l'espacement entre deux antennes peut également beaucoup influencer les propriétés de ces antennes. La première étude a donc porté sur ces deux paramètres, notés L_x pour la longueur et g_x pour l'espacement *entre les antennes* : par construction, g_x est donc supérieur ou égal au diamètre du cristal.

La figure 4.2 représente la SHG prédite en fonction de L_x et g_x pour (a) l'aluminium et (b) l'or lorsque le faisceau d'excitation est au centre du cristal, l'intensité étant normalisée par celle calculée pour chaque cristal de KTP pris individuellement (avec une échelle logarithmique). La largeur des antennes est ici fixée à 100 nm, et l'épaisseur à 35 nm. Dans les deux cas, les antennes plasmoniques augmentent nettement l'intensité SHG totale attendue, avec une exaltation maximale par rapport au cristal seul d'un facteur 1061 pour l'aluminium et 533 pour l'or, obtenues respectivement pour 190 nm et 150 nm de longueur d'antenne et 5 nm d'espace entre le cristal et chaque antenne. L'efficacité est aussi systématiquement plus forte lorsque le gap diminue, avec une décroissance exponentielle avec la distance par rapport aux antennes ; d'un point de vue pratique, cela

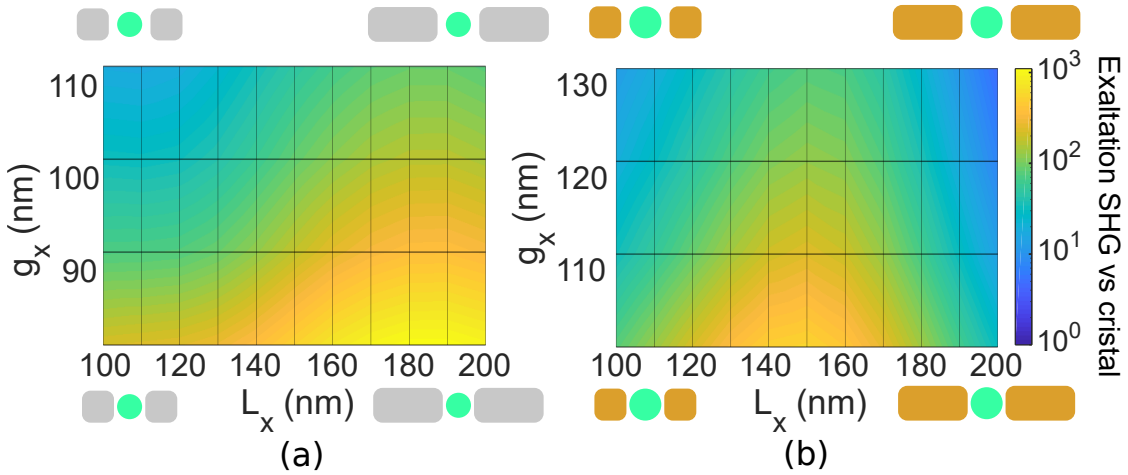


FIGURE 4.2 – Optimisation du signal SHG en fonction de la longueur L_x et de l'intervalle des antennes g_x par rapport au cristal, dans le cas de l'aluminium (a) et de l'or (b) avec comme largeur 100 et épaisseur 35 nm, et représentation à l'échelle des structures correspondantes. L'échelle de couleur est logarithmique. La taille des cristaux représentés et prise en compte dans les simulations est déterminée d'après les images MEB.

implique un contrôle très précis du positionnement des antennes par rapport au cristal. On observe toutefois qu'une exaltation de plus d'un ordre de grandeur est toujours attendue pour un espacement de 20 nm entre le bord de chaque antenne et le bord du cristal, quelque soit le matériau utilisé, suggérant un effet mesurable même pour des structures non optimales.

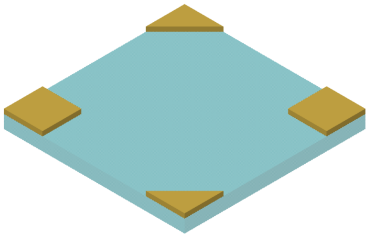
Deux explications pour l'augmentation de l'intensité SHG sont possibles à ce stade : soit les résonances plasmon des antennes sont modifiées par l'ajout du cristal à leur proximité en augmentant alors la non-linéarité intrinsèque des antennes, soit le champ fondamental est amplifié à l'intérieur du cristal par couplage avec les antennes plasmoniques. Discriminer les deux effets implique cependant de vérifier expérimentalement que tous les ordres de grandeurs prédits par les simulations sont quantitativement corrects, ce que les expériences devront déterminer.

4.2 Protocole de fabrication

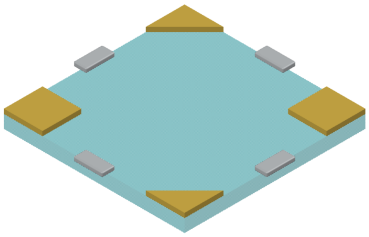
Fabriquer des structures plasmoniques hybrides présente de nombreux défis techniques, sans même parler de leur observation. Au sein de l'équipe Nano-Optique et Forces, en collaboration avec l'équipe Nano-Physique et Semi-Conducteur pour la partie nanofabrication et l'équipe OPTIque et MAtériaux ainsi que le laboratoire PMC de l'école Polytechnique pour les cristaux non-linéaires, deux stratégies ont été envisagées pour y parvenir : la première, développée au cours de la thèse de Maëliss Ethis-de-Corny, consiste à positionner des cristaux de KTP dispersés sur un échantillon près d'une structure plasmonique déjà fabriquée sur ce même échantillon, au moyen d'une fibre optique en champ proche capable de collecter la lumière émise par une structure en champ local tout en pouvant faire office de microscope à force atomique. Si celle-ci n'a malheureusement pu aboutir à une structure fonctionnelle, une preuve de principe a démontré la possibilité d'attraper et de redéposer un cristal donné de façon contrôlée avec cette méthode. La deuxième stratégie

consiste à lithographier des antennes plasmoniques directement au voisinage de cristaux individuels de KTP dispersés sur un échantillon, qui a représenté le cœur de mon travail de thèse.

Avec cette stratégie, plusieurs techniques de fabrication ont été envisagées, en inversant l'ordre des étapes entre la fabrication des antennes et le dépôt des nanocristaux. La méthode retenue consiste à d'abord déterminer l'orientation du cristal avant de lithographier des antennes selon l'angle d'Euler ϕ de celui-ci. Dans le but d'obtenir des structures complètement caractérisées, la deuxième méthode a été choisie et poursuivie pendant ma thèse.[1] Je présente ci-après les étapes essentielles à la réalisation des nano-structures étudiées avec les simulations de la sous-section précédente.



1. Substrat et motifs d'alignements : La première étape réalise des motifs de base en or sur le substrat par lithographie électronique, lesquels serviront pour le réalignement optique ainsi que le réalignement électronique lors des étapes de lithographie ultérieures. Ces motifs permettent l'identification précise de la position des nano-objets, en utilisant un système lettre+nombre similaire au jeu de la bataille navale, associé à une grille de formes géométriques conçues pour qu'aucune zone entourée de 4 motifs n'ait les mêmes repères qu'une autre zone. Un exemple de ces motifs de repérage est illustré sur la figure 4.3(b) en image MEB.



2. Antennes de référence pour la SHG (facultatif) : Si les motifs précédents permettent aisément de retrouver la position d'un objet sur l'échantillon, la précision de cette méthode est limitée en raison de la très petite taille moyenne des objets considérés, en particuliers les nanocristaux de KTP. De plus, lors des expériences proprement dites, un déplacement incontrôlé dû à un choc ou une dérive mécanique de l'échantillon par rapport au faisceau laser risque de faire perdre la position sur l'échantillon, et donc obliger à interrompre systématiquement les expériences pour retrouver optiquement un cristal dont le signal non-linéaire est trop faible pour être retrouvé rapidement. La solution adoptée est de lithographier des antennes plasmoniques dites de référence, dont la particularité est d'émettre un fort signal SHG aux longueurs d'onde considérées. Ces antennes, réalisées par lithographie électronique avec le même protocole présenté dans la partie 3.2.2, ont été choisies d'après les résultats présentés dans le chapitre précédent comme des pavés de 220x100x35 nm en aluminium, et disposées entre les motifs de base en or comme montré sur l'image d'illustration et la figure 4.3(b) pour passer simplement du système de coordonnées des motifs à celui des antennes lors des expériences SHG.

1. Une autre variante est aussi possible, en déposant les cristaux selon une grille prédéfinie (et non aléatoirement par enduction centrifuge) puis en lithographiant les antennes plasmoniques. Cependant, l'outil nécessaire n'était pas disponible avant la fin de ma thèse, ce qui explique le choix plus laborieux de la deuxième option.

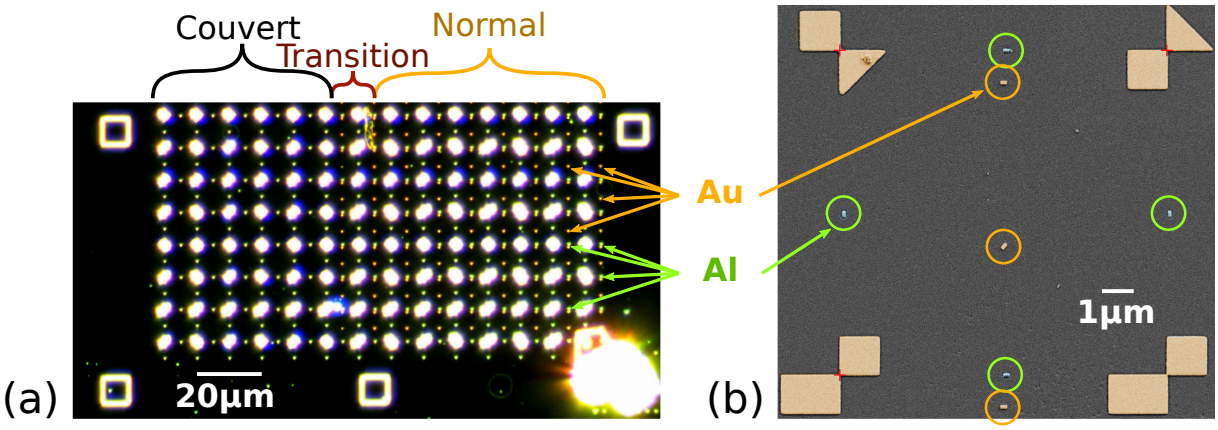
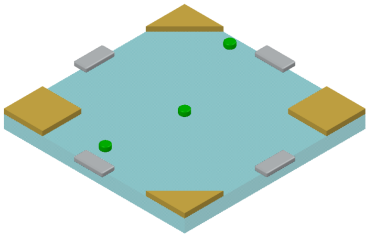


FIGURE 4.3 – (a) Image en champ sombre d'une zone d'échantillon avec des repères en or (taches brillantes), des antennes d'aluminium (en vert entre les repères) et des antennes d'or (en orange). Une feuille d'aluminium a été disposée par dessus l'échantillon lors du dépôt d'or dans la zone "couvert", tandis que la zone "normal" était exposée. Entre les deux, une zone de "transition" de quelques microns laisse apparaître des antennes moins nettes, témoin d'un dépôt partiel. (b) Détail de la zone normale entre 4 repères en or, avec le même code couleur pour les antennes d'aluminium et celles en or. Notez le faible décalage horizontal entre les deux types d'antennes dû au réalignement imparfait.



3. Dépôt et repérage MEB des cristaux de KTP : Les cristaux de KTP présentés dans la partie 3.1.2 sont déposés selon la même méthode d'enduction centrifuge (ou "spin-coating") sur le substrat ainsi préparé. La concentration de la solution a d'abord été testée sur un autre échantillon, pour privilégier une répartition homogène et peu dense des cristaux sur le substrat (typiquement 1 cristal par zone de 20x20 µm en moyenne). La solution utilisée est préparée juste avant le dépôt, afin d'éviter l'agglomération des particules.

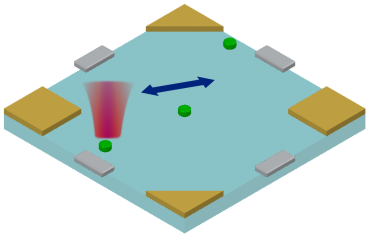
Ensuite, avant toute étude expérimentale, une campagne de repérage est entreprise pour localiser des cristaux intéressants. Puisqu'il est impossible de déterminer a priori si un cristal donné est un monocristal ou un agrégat de cristaux avec des méthodes purement optiques, le repérage se fait par microscopie électronique à balayage ou MEB. Trois critères permettent de retenir un cristal pour les observations ultérieures :

— le cristal doit être monocristallin (d'après les images MEB et en SHG) ;

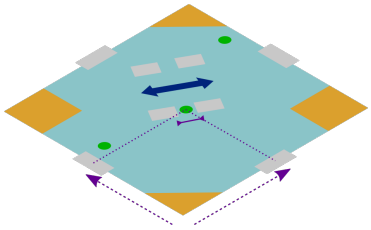
— aucun autre objet ou débris (marquage, antenne, particule d'or, cristal...) ne doit se trouver à moins d'un micromètre de distance du cristal ;

— la taille doit être compatible avec la réalisation de structures hybrides, c'est-à-dire inférieure à 200 nm de diamètre.

210 cristaux ont été ainsi repérés afin d'avoir le plus de chances d'obtenir au moins quelques structures hybrides réussies.

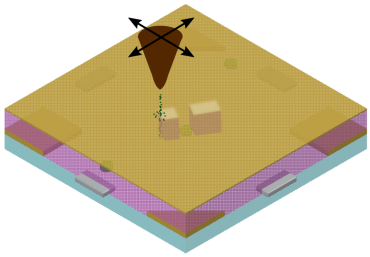


4. Repérage et étude en SHG des nanocristaux : Parmi les 210 cristaux sélectionnés, une partie n'était pas accessible avec le montage utilisé (trop sur les bords de l'échantillon), et une autre n'a pas/peu répondu en SHG ou était trop proche d'une antenne de référence et son signal SHG en était contaminé. Au final, 133 cristaux ont été analysés avec succès, dont 107 retenus pour réaliser des structures hybrides. Les angles d'Euler de chacun ont été identifiés avec la méthode d'analyse décrite dans la partie 3.1.3.2, permettant d'orienter les antennes de façon optimisée. Pour chaque cristal, la position initiale est déterminée à partir d'une antenne d'aluminium de référence fabriquée à l'étape **2.**, puis une cartographie grossière permet de localiser le maximum de signal SHG pour le cristal, pour permettre une analyse en polarisation et une cartographie plus fine. Les mêmes étapes sont reproduites avec une polarisation d'excitation tournée de 90°, puisqu'on ne connait pas l'orientation du cristal a priori. Au final, cette étape **4.** a été considérablement optimisée en temps grâce à l'interface de script sous Labview que j'ai réalisée, les analyses pouvant être effectuées de jour comme de nuit avec un contrôle à distance : au final, 15 jours (et nuits) ont été nécessaires pour l'étude des 133 cristaux.



5. Conception des antennes plasmoniques sur logiciel : À partir des images MEB des cristaux, et en identifiant le centre des marques d'alignement sur les images avec la position correspondante sur le motif théorique, il est possible d'intégrer la position précise et la morphologie des cristaux dans le fichier théorique, afin d'obtenir des structures les plus ajustées et efficaces possibles. J'ai ensuite codé des scripts sous le langage Ruby fonctionnant avec le logiciel KLayout pour qu'à partir de la forme et la position du cristal ainsi que son angle d'Euler ϕ déterminé, le dessin des antennes soit automatiquement généré avec le bon espacement et la position optimale des antennes. Celles-ci sont ensuite recopiées à l'identique juste à côté afin de pouvoir comparer la réponse SHG de la structures hybride avec celle des antennes seules. Enfin, 4 antennes dites de référence sont dessinées non loin des structures pour obtenir une référence de signal SHG supplémentaire et constante, en plus de fournir un témoin sur la réussite de la lithographie.

Dans le cas des structures hybrides, une étape supplémentaire a consisté à lithographier des antennes loin des cristaux analysés, de façon à mesurer le décalage entre le dessin et les images MEB sur tout l'échantillon. En ayant tenu compte des observations suite aux expériences de la partie 3.2.2, le nouveau protocole utilise un courant électronique plus faible pour la lithographie, ainsi qu'un champ d'écriture de 200x200 µm au lieu de 500. La lithographie obtenue est plus précise, et les décalages observés sont de l'ordre de la vingtaine de nanomètres : il en a été tenu compte pour les coordonnées des structures hybrides.



6. Lithographie électronique des antennes : Avec le dessin des antennes à réaliser préparé numériquement, et en tenant compte du décalage mesuré, la lithographie des structures plasmoniques peut avoir lieu. On utilise pour cela les marques de réalignement les plus proches des cristaux afin de limiter le décalage entre le motif et la position réelle des cristaux. Comme on peut le voir sur la figure 4.4, un léger décalage est observable entre le dessin et les structures réalisées, mais dans l'ensemble la réalisation est fidèle à la forme désirée. Enfin, comme l'indique la figure 4.4(c), le réglage de la focalisation du faisceau d'électrons est essentiel, sans quoi les antennes ne correspondent plus du tout à la forme souhaitée. Ce réglage imparfait lors de l'une des procédures de réalignement concerne 29 cristaux destinés à des structures hybrides aluminium-KTP.

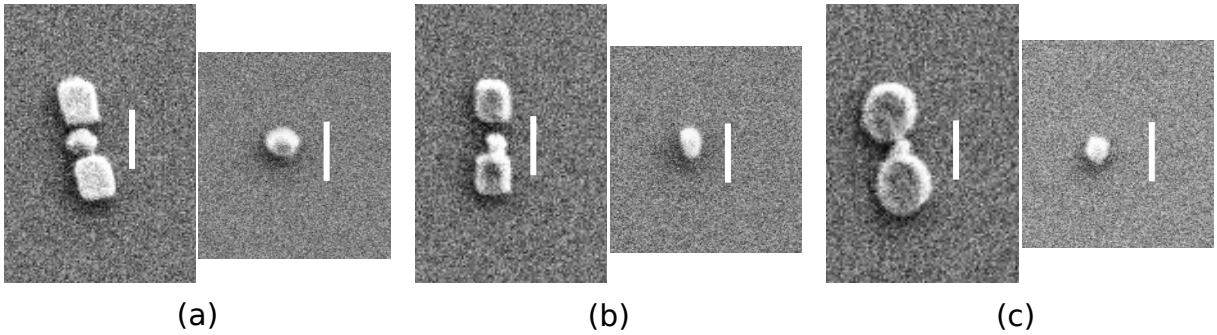
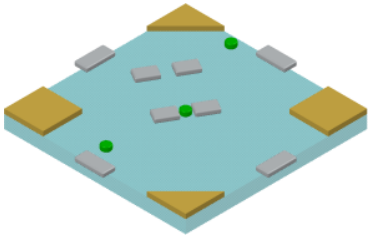


FIGURE 4.4 – Images MEB du résultat de la fabrication des structures hybrides, sur lesquels trois effets sont visibles. (a) Léger décalage des antennes (en or) vers la droite par rapport au cristal. (b) Attaque chimique sur le cristal et empiètement des antennes (en aluminium) dû au décalage. (c) Défocalisation du faisceau d'électrons et empiètement des antennes (en aluminium) sur le cristal. Échelle : 200 nm.



7. Dépôt des métaux, décollement et vérification : Les cristaux sélectionnés pour les hybrides (102) ont été répartis en deux groupes, l'un destiné à des structures avec de l'or (49) telle que celle de la figure 4.4(a), l'autre avec de l'aluminium (53) dont celle de la figure 4.4(b), dont 29 avec les antennes surdimensionnées visibles sur la figure 4.4(c). Pour obtenir des conditions aussi reproductibles et optimales que possible, le dépôt des métaux a été réalisé suite à une seule étape de lithographie et de développement, en ombrageant alternativement une moitié puis l'autre de l'échantillon en utilisant un masque mécanique ombrageant. Si aucun contrôle rigoureux n'a été effectué pour s'assurer de la non-contamination des structures, la limite de déposition de chaque métal était nette et disjointe l'une de l'autre au microscope optique. Un dépôt similaire sur un autre échantillon auparavant, dont une image optique en champ sombre est montrée sur la figure 4.3(a), indiquait que la zone dans laquelle le métal est déposé avec une épaisseur non nulle et inférieure à la valeur nominale fait moins de 10 µm. Après vérification par MEB, la fabrication a été validée et les structures étaient prêtes pour une étude plus approfondie.

Ce protocole de fabrication a nécessité plusieurs tentatives infructueuses au cours de deux années, en raison notamment de soucis techniques et de phénomènes mal compris pour la lithographie et l'évaporation des métaux. Une fois mis au point, l'ensemble de la fabrication ne nécessite plus que 6 semaines environ pour les étapes 1 à 7 appliquées aux 107 cristaux étudiés.

L'essentiel

- Le protocole présenté ici permet de réaliser des structures hybrides optimisées pour chaque cristal étudié.
- Les observations MEB et en SHG sont les étapes les plus chronophages, tandis que la dernière lithographie est la plus délicate.
- La durée totale de réalisation des étapes 1 à 7 est d'environ 6 semaines pour les 107 cristaux sélectionnés.

4.3 Observation et étude en SHG

Après plusieurs tentatives infructueuses, le développement du protocole de fabrication a finalement porté ses fruits et mené à la réalisation des structures hybrides. Pour limiter les risques, les structures n'ont pas été observées par MEB avant les observations SHG, afin notamment de laisser les cristaux aussi intactes que possible ; seules quelques unes ont été observées à faible tension et faible grossissement pour vérifier que le décalage entre les antennes et les cristaux était acceptable, ce qui est le cas. De fait, nous avons commencé par faire des mesures en SHG avant de sélectionner a posteriori des structures aussi compatibles que possible avec les simulations. Pour mémoire, les antennes en aluminium ont été conçues avec une longueur (150 nm en moyenne d'après les mesures) inférieure à l'optimum révélé par les dernières simulations (190 nm). Dans cette partie nous allons d'abord vérifier que le signal optique mesuré est bien de la SHG, puis nous comparerons la SHG émise par les cristaux seuls, les antennes plasmoniques seules et les structures hybrides. Pour interpréter ces observations, nous étudierons en détail une structure en particulier en aluminium-KTP, puis une autre en or-KTP, en basant la discussion sur la comparaison entre simulations et expériences.

4.3.1 Caractérisation de la SHG

Comme pour les expériences précédentes, nous avons d'abord voulu vérifier que le signal lumineux mesuré à $\lambda_{exc}/2$ correspond bien à de la SHG, en mesurant le spectre du signal émis par une structure hybride, ainsi que l'évolution de l'intensité mesurée en fonction de la puissance d'excitation. Pour la structure aluminium-KTP représentée sur la figure 4.4(b), les résultats sont représentés sur la figure 4.5(a) et (b) respectivement pour une longueur d'onde d'excitation de 850 nm. On constate que le spectre est décalé d'un nanomètre en raison de la calibration imparfaite du monochromateur, ce qui fait que le spectre de la lumière émise est centré sur 424 nm ici, avec une largeur spectrale de 8 nm compatible avec la largeur spectrale de filtrage du monochromateur.

Un signal parasite apparaît pour des longueurs d'onde supérieures à 480 nm, qui correspond à la même fluorescence que celle observée sur l'aluminium seul dans la partie 3.2.3. La réponse en puissance en (b) est d'autre part compatible avec la dépendance en P_{inc}^2, en tenant compte du bruit de fond des détecteurs APD, avec une régression linéaire de l'intensité en fonction de la puissance incidente au carré donnant un coefficient $R^2 = 0.999$.

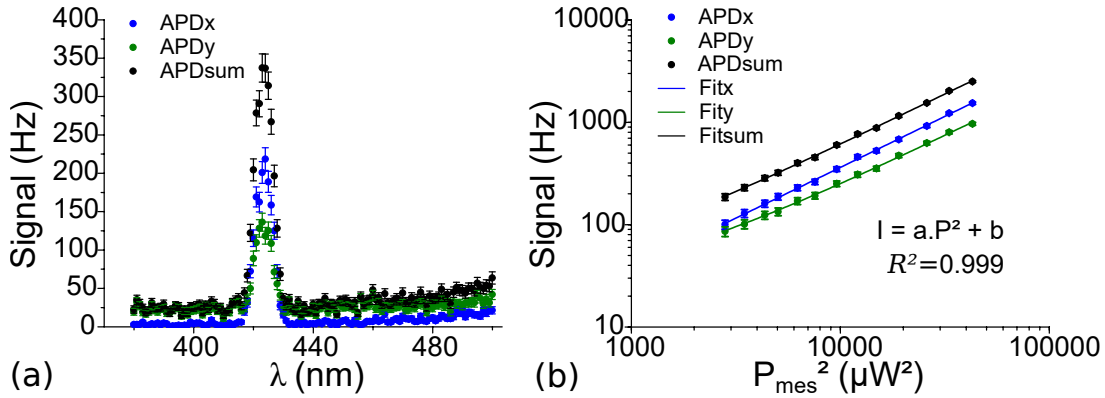


FIGURE 4.5 – (a) Spectre du signal émis par la structure hybride de la figure 4.4(b) excitée à 850 nm, et (b) évolution de l'intensité SHG à la longueur d'onde SHG en fonction de la puissance incidente, en représentation logarithmique. Le décalage de la longueur d'onde SHG en (a) est dû à la calibration imparfaite du monochromateur.

On remarque sur le spectre de la figure 4.5(a) que l'APDy, collectant le signal polarisé selon l'axe vertical de l'échantillon, a un niveau de bruit de fond qui a augmenté significativement par rapport aux expériences précédentes ; d'après la notice du composant, cela est dû à son vieillissement qui entraîne une migration des charges à l'intérieur du capteur et modifie le seuil d'avalanche, le rendant plus sujet à des signaux parasites ou "détection obscure" (*dark count*). Le niveau de bruit minimal mesuré lors des expériences en l'absence d'excitation laser, soit 15 Hz, a donc été retranché des mesures ultérieures pour l'APDy et la somme des deux détecteurs.

4.3.2 Mesures en SHG et statistiques

L'objectif de cette campagne de mesures est de comparer un cristal de KTP "nu", des antennes plasmoniques "nues" et la structure hybride correspondante dans les mêmes conditions expérimentales en SHG, afin d'obtenir le facteur d'exaltation entre les éléments individuels et l'hybride. Pour cela, nous avons effectué les cartographies en SHG des différents nano-objets dans les mêmes conditions expérimentales (850 nm en excitation, 180 µW de puissance moyenne et polarisation horizontale ou verticale), comme celles représentées sur la figure 4.6 pour une structure or-KTP. La polarisation d'excitation n'est pas selon l'axe de l'hybride en raison du manque de données en cartographie correspondante pour le cristal seul. Nous prenons ensuite la puissance maximale mesurée sur chaque cartographie, indiquées dans la légende, pour déduire l'exaltation entre la structure hybride et chaque composant. Pour les structures observées et dans ces conditions, la structure hybride émet 675 fois plus de SHG que le cristal seul, et 101 fois plus que les antennes seules, ce qui est un résultat particulièrement marquant au vu de la littérature sur des structures similaires [35, 36].

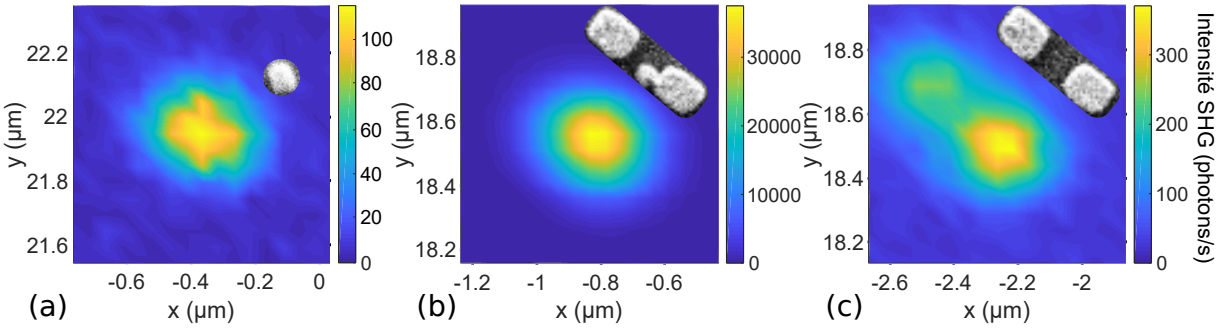


FIGURE 4.6 – Cartographies SHG en excitation à 850 nm et 180 µW d'excitation en polarisation selon x pour (a) un cristal seul, (b) la structure hybride associée et (c) les antennes d'or seules, répliques des antennes de la structure hybride lithographiées à côté, les images MEB correspondantes étant à l'échelle en insert. Les valeurs retenues pour la comparaison sont les maxima d'intensité, à savoir respectivement 55.46 Hz, 37470 Hz et 370.5 Hz. Notez les échelles de couleur différentes.

Pour quantifier la variabilité de ces résultats au vu des "impefections" de la structure hybride montrée figure 4.6(b), nous avons effectué ces mêmes mesures sur toutes les structures hybrides et les antennes seules, en comparant avec les données précédemment obtenues sur les cristaux seuls. Pour l'or, les résultats sont présentés sur la figure 4.7. On constate clairement que les structures hybrides ont une réponse SHG exaltée par rapport à chacun de ses constituants pris individuellement, surtout les cristaux de KTP. Concernant l'évolution de l'exaltation en fonction de la SHG des cristaux seuls, il manque encore d'autres données statistiques pour déduire une évolution claire ; il semble cependant que l'exaltation entre l'hybride et le cristal seul décroît lorsque la SHG du cristal seul augmente, ce qui indiquerait qu'à partir d'un certain volume, l'exaltation du cristal n'est plus aussi efficace.

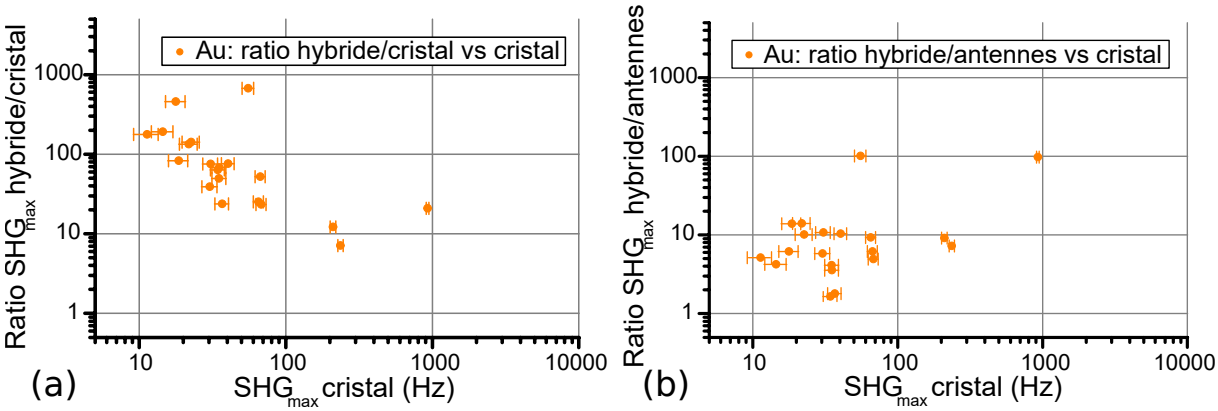


FIGURE 4.7 – Rapport de puissance SHG maximale entre les structures hybrides or-KTP et (a) les cristaux seuls, (b) les antennes seules, par rapport à la puissance SHG maximale du cristal, en échelle logarithmique. Ces maxima sont déterminés à partir des cartographies.

La même analyse a été effectuée pour les structures aluminium-KTP, dont les résultats sont présentés sur la figure 4.8. De nouveau, l'ensemble des structures hybrides ont une réponse SHG supérieure ou égale à celle de chacun de ses constituants individuellement, à l'exception d'une où les images MEB semblent indiquer que le cristal a disparu.

L'exaltation est supérieure pour les antennes obtenues avec un faisceau d'électrons défocalisé (voir figure 4.4(c)), en accord avec les simulations de la partie 4.1 qui prédisent que des antennes d'aluminium plus grandes et plus proches des cristaux présentent une meilleure exaltation. Pour l'évolution de l'exaltation en fonction de la SHG des cristaux, la même observation peut être déduite que pour l'or.

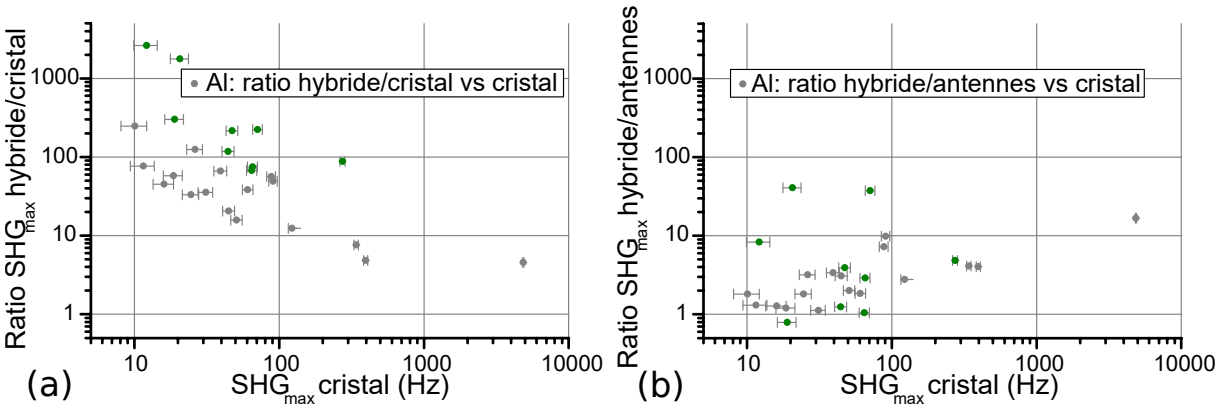


FIGURE 4.8 – Rapport de puissance SHG maximale entre les structures hybrides aluminium-KTP et (a) les cristaux seuls, (b) les antennes seules, par rapport à la puissance SHG maximale du cristal, en échelle logarithmique. Ces maxima sont déterminés à partir des cartographies. Les points verts indiquent les structures dilatées, telle celle de la figure 4.4(c).

Ces résultats sont très encourageants et montrent que les structures réalisées sont effectivement plus efficaces en SHG que les antennes plasmoniques ou les cristaux de KTP pris individuellement, les facteurs d'exaltation ne pouvant être expliqués par de simples modifications des résonances plasmon dues à des phénomènes diélectriques. Cependant, les structures ne correspondent pas vraiment aux formes parfaites utilisées pour les simulations : les images de la figure 4.9 montrent que des décalages entre le cristal et l'hybride sont fréquemment observés, voire que les antennes recouvrent partiellement les cristaux. Ces cas ne sont pas simulables en l'état, puisque trop de paramètres peuvent complètement modifier la réponse non-linéaire totale (état de surface, forme exacte de la couche de métal sur le cristal, état chimique du cristal en contact avec le métal...).

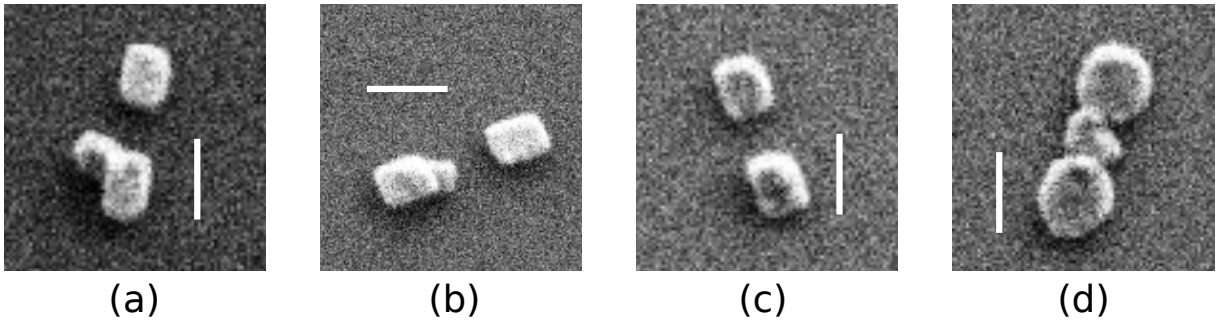


FIGURE 4.9 – Images MEB de structures hybrides éloignées du modèle numérique, présentant un décalage et/ou un recouvrement du cristal par les antennes plasmoniques.. (a) et (b) structures or-KTP. (c) et (d) structures aluminium-KTP, (d) étant issue de la fabrication avec le faisceau d'électrons défocalisé. Le cristal de la structure (c) est intégralement recouvert par l'antenne inférieure. L'échelle indique 200 nm.

L'essentiel

- L'ensemble des structures hybrides en or ou aluminium et KTP ont une réponse SHG plus importante que leurs constituants pris isolément.
- L'exaltation atteint 3 ordres de grandeur par rapport au cristal isolé et 2 ordres de grandeur par rapport aux antennes seules, des valeurs incompatibles avec des effets diélectriques.
- L'or montre une exaltation moyenne supérieure par rapport à l'aluminium, tandis que les structures dilatées en aluminium présentent une exaltation plus importante que les antennes "normales".

4.3.3 Structure hybride Al-KTP

Pour comprendre l'origine de l'exaltation observée, nous avons sélectionné des structures qui correspondent au mieux aux simulations, afin de comparer directement les expériences et les prédictions numériques et ainsi vérifier la validité du modèle utilisé, à commencer dans cette section par la structure de type aluminium-KTP représentée sur la figure 4.4(b).

4.3.3.1 Cartographie en excitation

Nous avons commencé par effectuer une nouvelle cartographie détaillée du signal mesuré pour la structure hybride ainsi que pour les antennes identiques sans cristal, situées à 1.5 µm de la structure hybride. Le résultat est représenté sur la figure 4.10 avec 100 µW de puissance d'excitation moyenne et toujours à 850 nm, la polarisation d'excitation étant verticale. On constate que la présence du cristal de KTP modifie l'allure de la cartographie, la faisant passer de deux lobes d'intensité maximale pour les antennes seules en (b) à un seul lobe en (a) pour l'hybride. On observe aussi un léger décalage du lobe de la structure hybride vers le bas, qui semble correspondre au décalage du cristal visible sur l'image MEB en insert ; cependant, l'incertitude sur la position réelle des structures par rapport au faisceau laser ne permet pas de trancher sur ce point, notamment à cause des dérives mécaniques et/ou thermiques observées sur la plate-forme expérimentale [2]. Enfin, l'intensité SHG est 8 fois plus importante pour l'hybride que pour les antennes d'aluminium dans ces conditions.

Ce résultat est à comparer avec les simulations numériques correspondantes, notamment pour le facteur d'exaltation entre les différentes configurations. Pour obtenir une comparaison aussi directe que possible, les dimensions et la position relative des éléments ont été mesurées sur des images MEB à fort grossissement (après les expériences SHG) et intégrées dans les simulations. Les cristaux de KTP ont en revanche visiblement subi une attaque chimique entre les mesures SHG initiales et la fabrication des structures hybrides ; pour en tenir compte, j'ai calculé la réduction du volume à partir de la variation de SHG mesurée sur un cristal témoin (sans structure plasmonique) et l'ai appliquée au diamètre du cylindre simulé, le faisant passer de 72 à 66 nm et 25 nm d'épaisseur.

2. Ces dérives expliquent pourquoi la cartographie de la figure 4.10(a) est décalée par rapport à la seconde cartographie, alors même que l'algorithme d'optimisation a été utilisé.

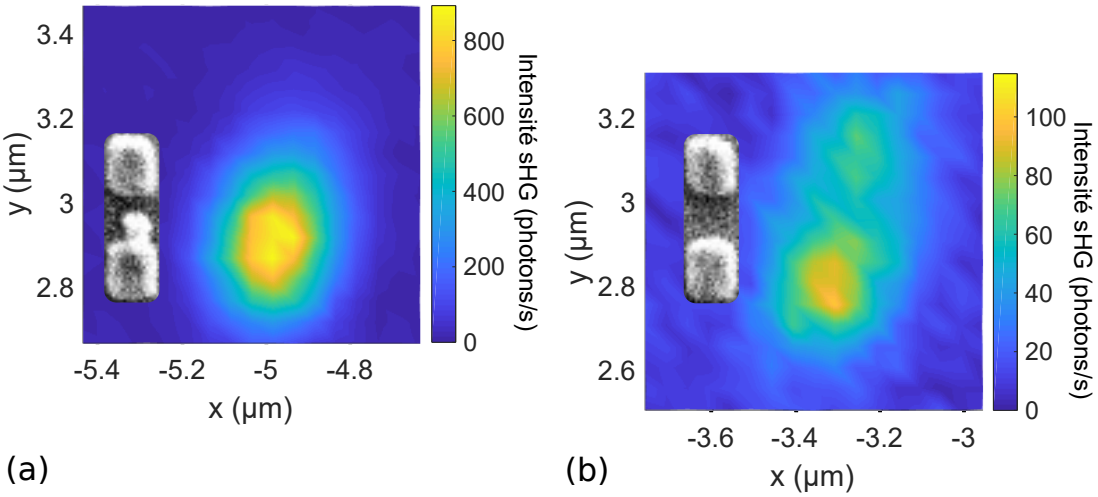


FIGURE 4.10 – Cartographies SHG en excitation à 850 nm et 100 µW de (a) une structure hybride aluminium-ktp et (b) les mêmes antennes reproduites à côté sans le cristal. Le décalage vertical des images tient compte des coordonnées réelles des structures étudiées, dont les images MEB sont visibles en insert. Notez l'échelle de couleurs différente entre les deux cartographies.

Les cartographies simulées sont représentées sur la figure 4.11, avec en (a) la structure hybride et en (b) les antennes d'aluminium seules de taille 142x118 nm et 118 nm d'espacement, en ne tenant compte que de la contribution $\chi^{(2)}_{\perp\perp\perp}$ cette fois prise d'après les mesures de Teplin et al. [132] (sans toutefois tenir compte de l'efficacité totale de détection).

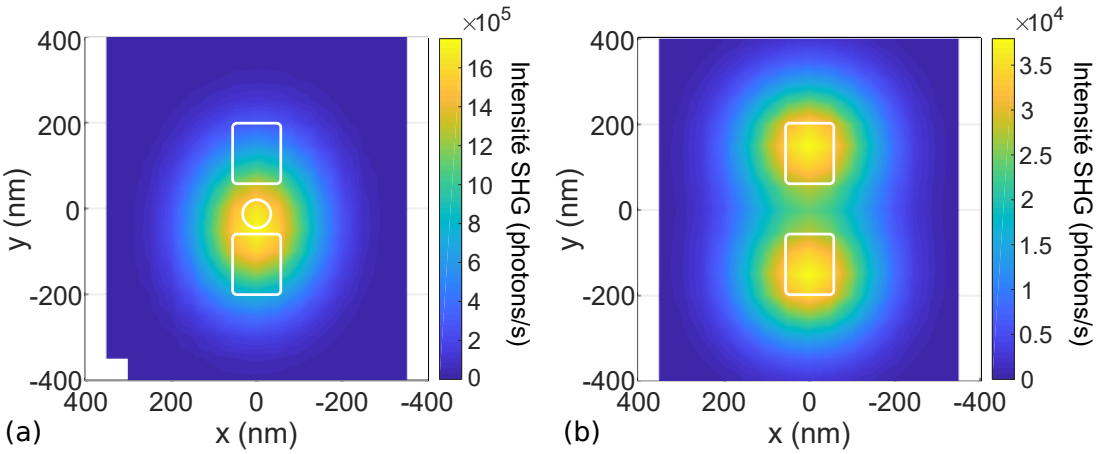


FIGURE 4.11 – Simulations de (a) la structure hybride Al-KTP-Al et (b) les antennes sans le KTP, mises à l'échelle des cartographies de la figure 4.10. Les structures sont figurées à l'échelle par les motifs blancs, tandis que l'échelle de couleur est différente.

L'allure générale des deux cartographies correspond parfaitement avec les observations expérimentales de la figure 4.10, y compris le décalage du maximum vers l'antenne du bas. En revanche, l'exaltation prévue en SHG est de 46 entre les antennes seules et la structure hybride, au lieu du facteur 8 mesuré. D'autre part, l'intensité SHG maximale du cristal seul a été mesurée à 28 photons/s expérimentalement, et simulée à 2.70×10^4 photons/s avec un diamètre de 72 nm et une épaisseur de 27.5 nm pour tenir compte de sa réduction en taille mesurée au MEB. Ce faisant, l'exaltation entre le cristal et l'hybride vaut 65 d'après les simulations, une valeur proche du facteur 31 des expériences.

La raison de l'écart entre ces deux valeurs est à rapprocher des variations de la forme des antennes, ainsi que de l'incertitude sur la forme exacte du cristal dans l'hybride. Il faut garder en mémoire qu'un facteur 2 sur l'intensité SHG correspond à un facteur $2\hat{(}1/6)$=1.12 sur le champ au fondamental, c'est à dire qu'une incertitude de 12% seulement.

4.3.3.2 Origine de la SHG dans l'hybride Al-KTP

Cette question de l'origine de l'effet d'exaltation revient très fréquemment dans la littérature, avec des conclusions parfois antagonistes, sans qu'un consensus ne soit clairement établi [34–38]. Nous avons voulu identifier l'origine de l'intensité SHG dans la structure hybride étudiée : est-ce que les antennes plasmoniques, perturbées par la présence du cristal, constituent la contribution principale ? Ou est-ce que la non-linéarité du cristal bénéficie des effets diélectriques linéaires induits par les antennes ? Ou bien les deux effets sont-ils nécessaires simultanément ?

Pour apporter des éléments de réponse, nous avons effectué de nouvelles simulations de cartographies SHG en excitation, cette fois en "supprimant" la contribution **non-linéaire** des antennes plasmoniques ou du cristal, tout en gardant leurs propriétés diélectriques **linéaires**. La figure 4.12 montre les résultats obtenus. On observe que lorsque la contribution non-linéaire $\chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp}$ est retirée, l'intensité maximale en SHG augmente très légèrement par rapport à la simulation de l'hybride seul, passant de 1.75×10^6 à 1.98×10^6 photons/s ; en revanche, annuler le tenseur non-linéaire du KTP diminue drastiquement l'efficacité de la structure, en obtenant alors une intensité de 5.39×10^4 photons/s. D'après ces résultats, l'exaltation de la structure hybride provient donc du cristal et non des antennes.

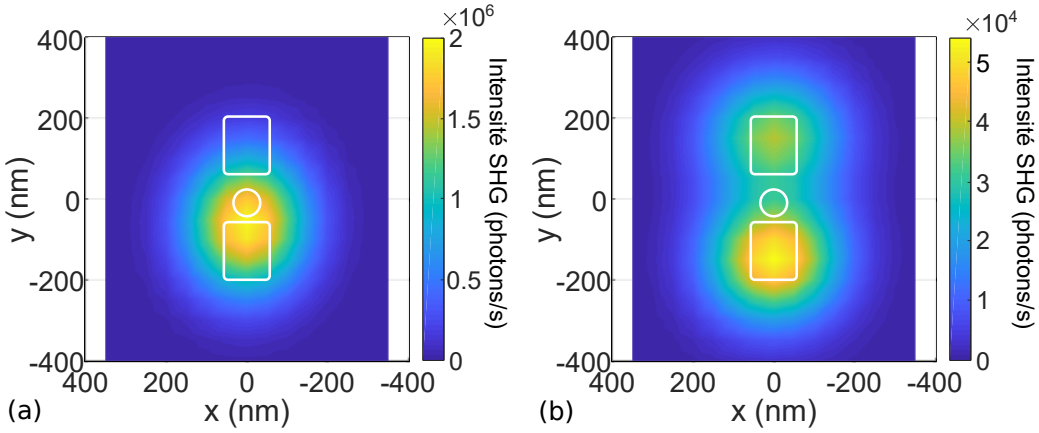


FIGURE 4.12 – Cartographies d'excitation simulées pour la même structure hybride que la figure 4.11(a), en fixant à 0 la non-linéarité (a) des antennes en aluminium ($\chi^{(2)}_{s\perp,\perp\perp}$=0) ou (b) du cristal ($\chi^{(2)}$=0).

En revanche, ces observations semblent indiquer que si la non-linéarité du cristal et la constante diélectrique ε de l'aluminium semblent être simulées de façon correcte et quantitative par rapport aux expériences, la non-linéarité de l'aluminium est manifestement sous-estimée d'après les comparaisons du tableau récapitulatif 4.1, d'après la comparaison du rapport de la SHG entre hybride et antennes d'une part, et entre cristal et antennes d'autre part. Des modèles plus avancés comme la Théorie de la Fonctionnelle Densité vont dans ce sens, avec une valeur de $a(\omega)$ plus importante et qui dépend fortement de la fréquence [116].

	Cristal	Antennes	Hybride	Hybride -cristal	Hybride -antennes
Expériences	1	3.55	31.4		
Simulations	1	1.41	64.8	2.0	73.1

TABLEAU 4.1 – Intensités SHG maximales relatives au cristal pour la structure hybride en aluminium et ses composants, avec les simulations retirant la non-linéarité du cristal ou de l'antenne pour comparaison.

De nouvelles observations MEB viennent toutefois nuancer significativement les observations menées sur cette structure. En effet, d'après l'image de la figure 4.13, il s'avère que le cristal de KTP est partiellement recouvert par une des antennes. Par conséquent, les simulations ne peuvent être utilisées telles qu'elles pour interpréter les résultats expérimentaux, qui eux restent valides.

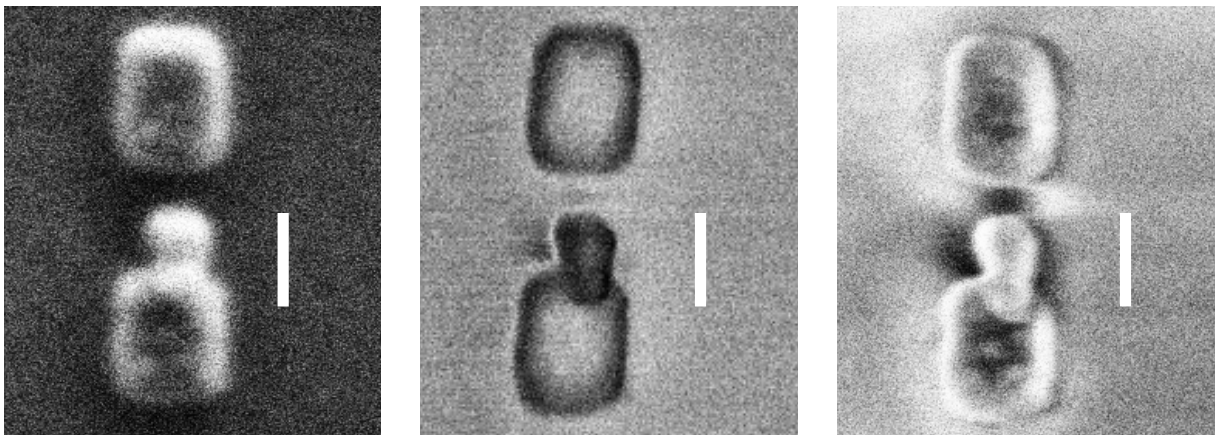


FIGURE 4.13 – Images MEB de la même structure hybride aluminium-KTP avec 3 modes d'observations différents, qui révèlent l'empiètement de l'antenne sur le cristal. La structure simulée précédemment ne correspond donc pas aux expériences. La barre d'échelle indique 100 nm.

L'essentiel

- L'exaltation significative de la SHG provient principalement du cristal et non des antennes d'après les simulations.
- La structure Al-KTP pose la question de l'efficacité non-linéaire de l'aluminium utilisée dans les simulations.
- De nouvelles observations MEB indiquent que la structure simulée est très différente de la réalité, limitant de fait la comparaison avec les expériences.

4.3.4 Structure hybride Au-KTP

Nous allons maintenant étudier le même type de structure hybride que la partie 4.3.3 précédente mais en remplaçant l'aluminium par l'or. La fabrication et l'étude a eu lieu en même temps pour les deux métaux pour avoir des conditions expérimentales aussi identiques que possibles.

4.3.4.1 Cartographie en excitation

De la même manière que précédemment, nous voulons tout d'abord identifier où se trouve le maximum de SHG par rapport à la structure hybride, en effectuant pour cela une cartographie du signal mesuré pour la structure hybride ainsi que pour des antennes identiques, sans cristal, situées à 1.5 µm à droite (vers les x croissants) dans le repère de l'échantillon. Le résultat est représenté sur la figure 4.14, toujours à 850 nm et à 100 µW d'excitation moyenne, avec les images MEB des structures correspondantes en insert. On observe de nouveau que la présence du cristal de KTP modifie l'allure de la cartographie, la faisant passer de deux lobes d'intensité maximale pour les antennes seules en (b) à un seul lobe en (a) pour l'hybride. On constate cette fois-ci un décalage du lobe de la structure hybride vers le haut, qui semble ne pas correspondre au décalage du cristal visible sur l'image MEB ; si l'incertitude sur la position réelle des structures demeure, ce décalage est reproductible d'une expérience à une autre. Enfin, l'intensité SHG est 6 fois plus importante pour l'hybride que pour les antennes d'or.

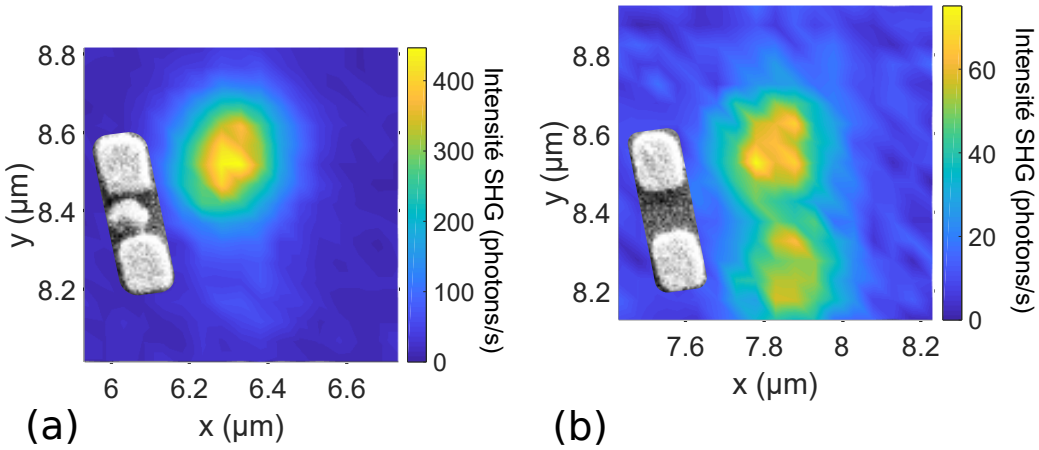


FIGURE 4.14 – Cartographies SHG en excitation à 850 nm et 100 µW de (a) une structure hybride or-KTP et (b) les mêmes antennes reproduites à côté sans le cristal. Le décalage vertical tient compte des coordonnées réelles des structures étudiées, dont les images MEB sont visibles en insert. Notez l'échelle de couleurs différente entre les deux cartographies.

Ces mesures ont été simulées numériquement à partir des dimensions et positions mesurées sur les images MEB selon le même calcul que précédemment. Les cartographies simulées sont représentées sur la figure 4.15, avec en (a) la structure hybride et en (b) les antennes d'or seules de taille 153x118 nm et 122 nm d'espacement, en ne tenant compte cette fois que de la contribution de volume γ en accord avec [121] et avec la valeur extraite de cet article, toujours sans tenir compte de l'efficacité totale de détection.

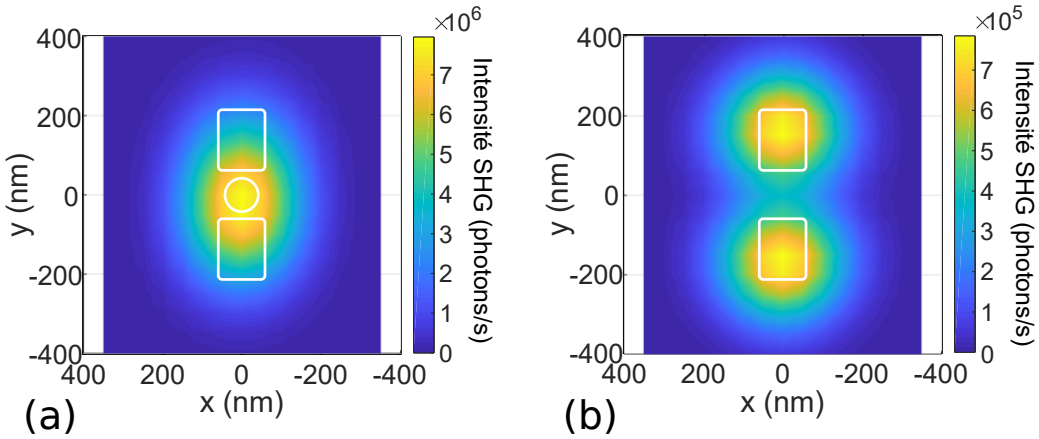


FIGURE 4.15 – Simulations de (a) la structure hybride Au-KTP-Au et (b) les antennes sans le KTP. Les structures sont figurées à l'échelle par les motifs blancs.

Les simulations prédisent cette fois une exaltation d'un facteur 10 entre l'intensité émise par la structure hybride et celle par les antennes d'or seules, à comparer au facteur 6 mesuré expérimentalement. En outre, les simulations prédisent une intensité de 3.45×10^5 photons/s pour le cristal seul, ce qui donne un facteur d'exaltation de 23 d'après les simulations. Expérimentalement, le cristal a été mesuré à 10.85 photons/s (ramené aux conditions d'excitation de l'hybride), ce qui donne une exaltation de 42. Si l'ordre de grandeur est juste, il semble toujours y avoir un écart assez important entre expériences et simulations dans tous les cas de figure cette fois-ci, qui là encore pourrait s'expliquer partiellement par la forme imparfaite des antennes et du cristal.

4.3.4.2 Origine de la SHG dans l'hybride Au-KTP

Comme pour l'aluminium, nous avons effectué des simulations présentées sur la figure 4.16 pour déterminer le phénomène principal pour expliquer l'exaltation mesurée, en supprimant soit (a) la contribution non-linéaire de l'or, soit (b) celle du KTP. On constate cette fois que supprimer la contribution de l'or a un léger effet sur l'intensité maximale observée, la faisant passer de 7.948×10^6 photons/s à 7.404×10^6, tandis que ne tenir compte que de l'or et non du KTP fait baisser l'intensité à 8.584×10^5 photons/s.

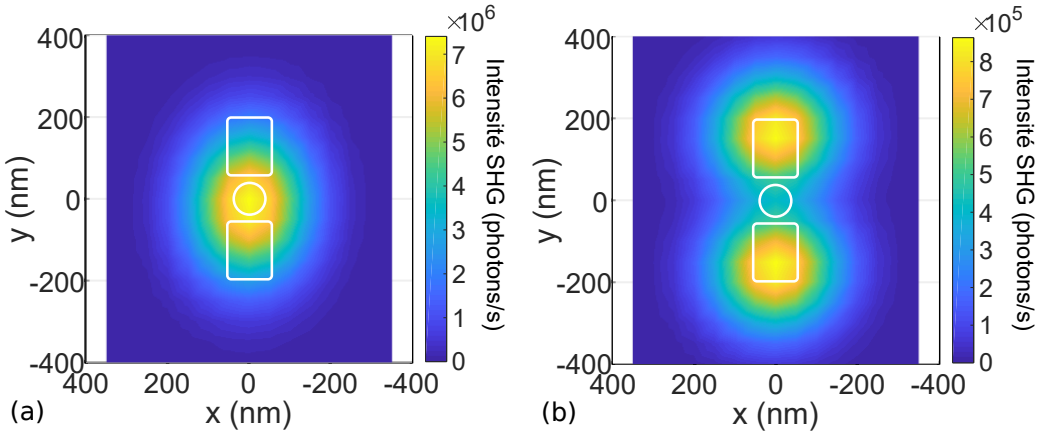


FIGURE 4.16 – Cartographies d'excitation simulées pour la même structure hybride que la figure 4.15(a), en fixant à 0 la non-linéarité (a) des antennes en or (γ=0) ou (b) du cristal ($\chi^{(2)} = 0$).

Ces observations, résumées dans le tableau 4.2, vont dans le même sens que celles de la sous-partie précédente : l'intensité maximale semble toujours provenir principalement du KTP. L'écart entre expériences et simulations mentionné auparavant semble être dû à une légère sous-évaluation de la non-linéarité de l'or, un facteur γ 1.4 fois plus important permettant d'expliquer à lui seul les deux résultats. De plus, une légère modification de la forme d'une antenne peut changer significativement la longueur d'onde et l'amplitude de résonance, avec des conséquences attendues sur l'exaltation du champ local au fondamental et à l'harmonique.

	Cristal	Antennes	Hybride	Hybride -cristal	Hybride -antennes
Expériences	1	6.92	42.2		
Simulations	1	2.27	23	2.49	21.5

TABLEAU 4.2 – Intensités SHG maximales relatives au cristal pour la structure hybride en or et ses composants à partir des cartographies, avec les simulations retirant la non-linéarité du cristal ou de l'antenne pour comparaison.

De nouvelles images MEB ont également été prises sur cette structure hybride avec de nouvelles méthodes d'observation, et sont visibles sur la figure 4.17. On constate que les antennes et le cristal sont presque parfaitement alignés entre eux, conformément aux simulations. En revanche, l'image de droite indique que la forme des antennes et du cristal ne correspondent pas à des pavés ou un cylindre. De la même façon que pour l'aluminium, ces légères variations sont suffisantes pour modifier les propriétés non-linéaires de la structure hybride de façon conséquente.

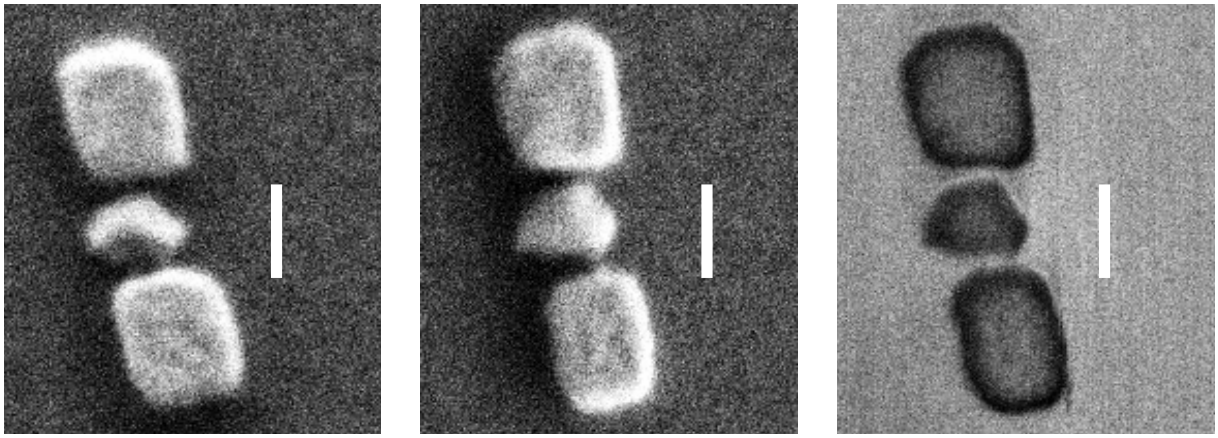


FIGURE 4.17 – Images MEB de la même structure hybride or-KTP avec 3 modes d'observations différents, qui trahissent les illusions d'optique que la technique d'observation peut faire subir. Ces images confirment le bon alignement des antennes mais indiquent que la forme des éléments n'est pas idéale. La barre d'échelle indique 100 nm.

4.3.4.3 Spectroscopie SHG

Nous avons enfin effectué une étude de l'intensité SHG en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les structures hybrides et les antennes plasmoniques seules. Le but est à la fois de chercher le meilleur facteur d'exaltation possible pour la structure hybride et de vérifier si le comportement observé correspond à l'allure attendue.

Cependant, l'efficacité de détection totale du montage étant inconnue, je me suis servi des données mesurées à 1 mW (sans effet d'endommagement visible) sur un cristal de KTP isolé sous la forme du spectre de la figure 4.18(a) pour renormaliser les spectres de la structure hybride (b) et des antennes d'aluminium seules (c), mesurées elles à 100 µW. Pour éviter tout effet de localisation, chaque point de mesure correspond au maximum d'intensité totale d'une cartographie complète de la structure à la longueur d'onde donnée.

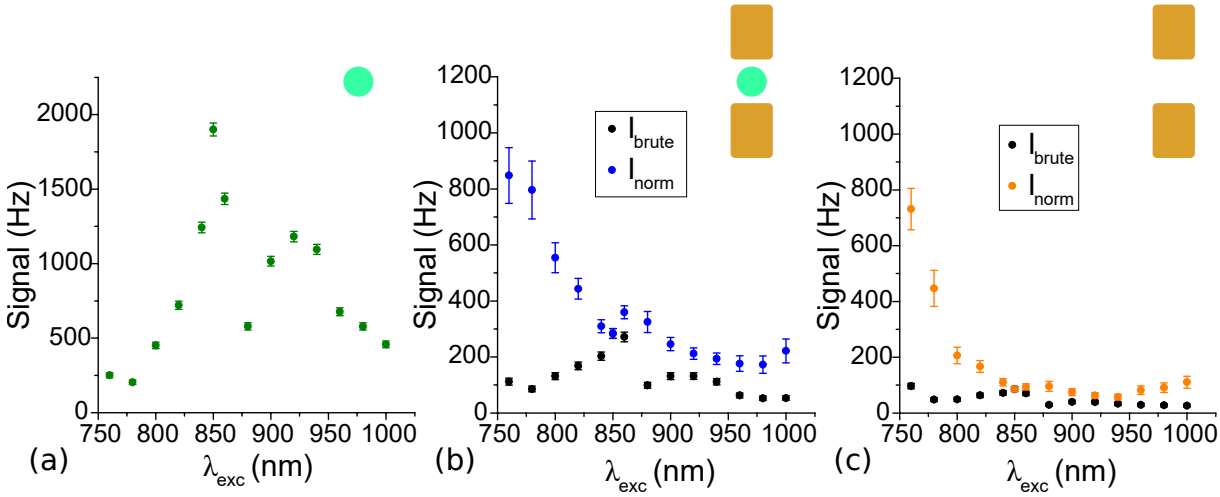


FIGURE 4.18 – (a) Spectre SHG d'un cristal de KTP unique excité à 1 mW et 850 nm, servant de référence pour normaliser l'efficacité de détection totale du montage. (b) et (c), spectres SHG bruts et normalisés respectivement de l'hybride or-KTP montré précédemment et des antennes d'or seules.

Les données brutes des spectres (b) et (c) ne sont pas faciles à décrypter, tant l'efficacité totale de détection du montage varie fortement en fonction de la longueur d'onde, principalement en raison du miroir dichroïque et du PBS utilisés qui ne sont garantis que respectivement pour les plages 450-780 et 420-680 nm. Une fois les données normalisées, on observe en (b) que l'intensité mesurée sur la structure hybride décroît quasi-uniformément entre 760 et 960 nm, tandis que dans le même temps celle mesurée sur les antennes décroît rapidement jusqu'à 840 nm avant de rester stable jusqu'à 960 nm. Pour résumer les données, j'ai représenté sur la figure 4.19(a) le rapport des intensités obtenues pour l'hybride par rapport aux antennes : l'augmentation du facteur d'exaltation devient alors clairement identifiable, avec un facteur 4 à 860 nm d'après ces données. La fluorescence de l'or vers les courtes longueurs d'onde et la dégradation du signal de l'hybride au cours du temps viennent cependant nuancer l'exaltation globale, puisqu'à 850 nm l'exaltation était de 6.9 d'après les cartographies, contre 3.3 sur ce spectre.

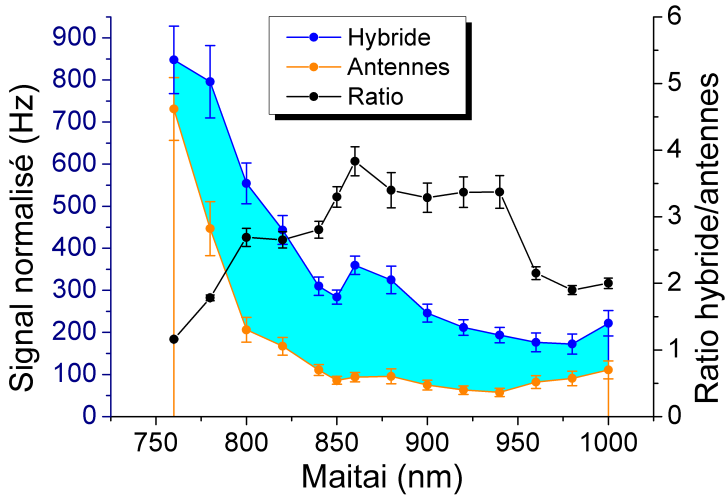


FIGURE 4.19 – Synthèse des données du spectre SHG sur la structure hybride en or et les antennes seules, avec en noir le rapport d'intensité maximale pour chaque longueur d'onde. Le facteur à 850 nm est inférieur aux observations en cartographie (3.3 ici contre 6.9 auparavant), en accord avec une diminution du signal observée au cours des expériences.

La figure 4.20 va dans le même sens que les résultats expérimentaux. Ainsi, le spectre d'absorption de l'hybride en (a) confirme la présence d'une résonance vers 800 nm, tandis que le spectre SHG simulé prédit une intensité maximale vers 840 nm en excitation, contre un maximum vers 860 nm d'après les expériences. Ces résultats sont donc une indication importante du bon fonctionnement du modèle par rapport aux expériences en ce qui concerne la non-linéarité de l'or et du KTP.

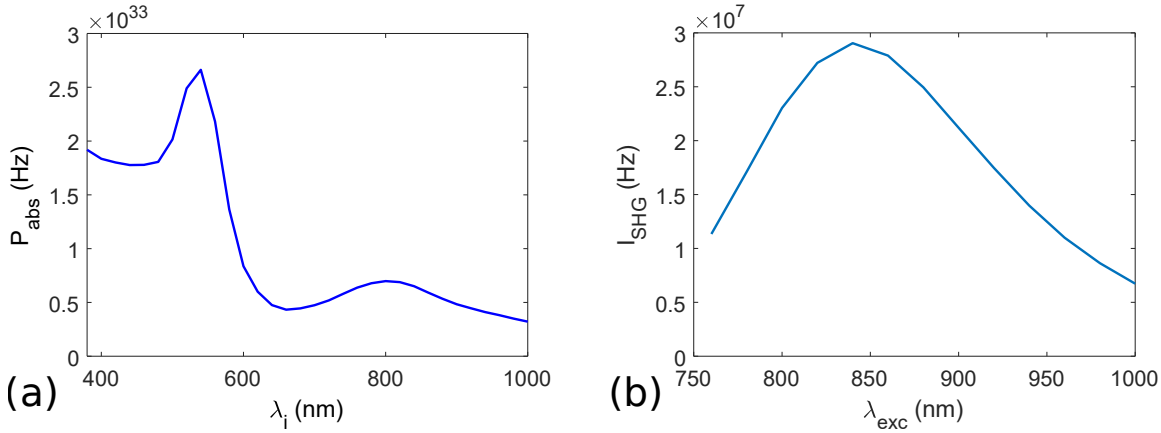


FIGURE 4.20 – Simulations (a) du spectre d'absorption linéaire et (b) du spectre SHG sur la structure hybride avec l'or.

L'essentiel

- La structure Au-KTP étudiée est plutôt bien reproduite par les simulations, à l'exception de la localisation du maximum.
- L'étude en spectroscopie SHG montre expérimentalement une exaltation maximale vers 860 nm, qui semble en accord avec les simulations.

Acronymes utilisés

- APD (*Avalanche PhotoDiode*) : photodiode à avalanche.
- KTP (*Kaliumtitanylphosphat*) : cristal de titanyl phosphate de potassium.
- MEB : microscopie électronique à balayage.
- SHG (*Second Harmonic Generation*) : génération de second harmonique.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique spontanée.

Chapitre 5

La SPDC dans des nano-objets individuels

Les structures hybrides présentées dans le chapitre 4 ont prouvé leur efficacité pour améliorer l'efficacité de conversion d'un nanocristal non-linéaire pour le processus de SHG, en accord avec le modèle numérique introduit aux incertitudes expérimentales près. Dans ce chapitre il est question d'utiliser ces résultats comme base de départ pour le cas de la SPDC, grâce à la validation de leur caractère quantitatif. Cette extension a nécessité le développement de nouveaux outils théoriques permettant de prédire les corrélations entre les nombres de paires de photons, et ce de façon quantitative et absolue (nombre de paires de photons mesurées par seconde). Si les structures simulées n'ont pas pu être réalisées et étudiées expérimentalement par manque de temps dans cette configuration, des expériences ont été menées pour tenter de détecter des paires de photons produites par SPDC au sein de nano-cristaux de KTP. La partie 5.1 présente le modèle théorique utilisé pour décrire la SPDC ainsi que la SFG et la SHG à l'échelle nanométrique avec une approche quantique. Dans un deuxième temps, nous analyserons les expériences effectuées sur des nanocristaux individuels de KTP dans la partie 5.2, en tirant les enseignements de leur échec et des pistes pour de futures études plus adaptées à la détection de paires de photons émises par SPDC à l'échelle nanométrique. Enfin, nous verrons dans la partie 5.3 les principaux résultats numériques et estimations tirées des simulations issues du modèle théorique, en discutant de l'intérêt des structures hybrides pour parvenir à la première observation de SPDC émise par une nano-structure individuelle.

5.1 Modèle théorique développé pour la SPDC

5.1.1 Limites des modèles existants

La SPDC a été décrite théoriquement il y a plus d'un demi-siècle sous le nom de "bruit paramétrique optique" avec une approche hamiltonienne [4–6], par la suite affinée et unifiée en 1968 par Kleinman et al [7] en adoptant une approche quantique perturbative combinée aux hypothèses de conservation de l'énergie et d'accord de phase. Ce phénomène a fait l'objet d'observations expérimentales dans les mêmes années avec des matériaux et des conditions expérimentales diverses [134–137]. Cette approche ainsi que l'approche semi-classique de l'amplification paramétrique optique ont déjà été évoquées dans le chapitre 1 ; l'inconvénient majeur est qu'il nécessite la condition d'accord de phase,

une hypothèse non respectée dans le cas de structures nanométriques de taille inférieure à la longueur de cohérence.

D'autres expériences ultérieures ont montré l'intérêt du processus de SPDC pour la génération de paires de photons intriqués, notamment en polarisation [10, 138–140] (voir figure 5.1(b)), avec une excellente brillance qui dépasse d'autres sources comme les cascades atomiques [141] ou les boîtes quantiques, bien que celles-ci fournissent d'autres avantages comme leur caractère déterministe [45]. Des descriptions théoriques y ont été associées, notamment à partir d'une description hamiltonienne [48, 142] nécessitant toujours une décomposition sur une base de modes de champ. La génération de paires de photons issues d'autres sources comme les boîtes quantiques ont aussi fait l'objet d'études théoriques, en utilisant plutôt une formulation basée sur la matrice densité des photons générés [143] pouvant prendre en compte un environnement avec des pertes [144].

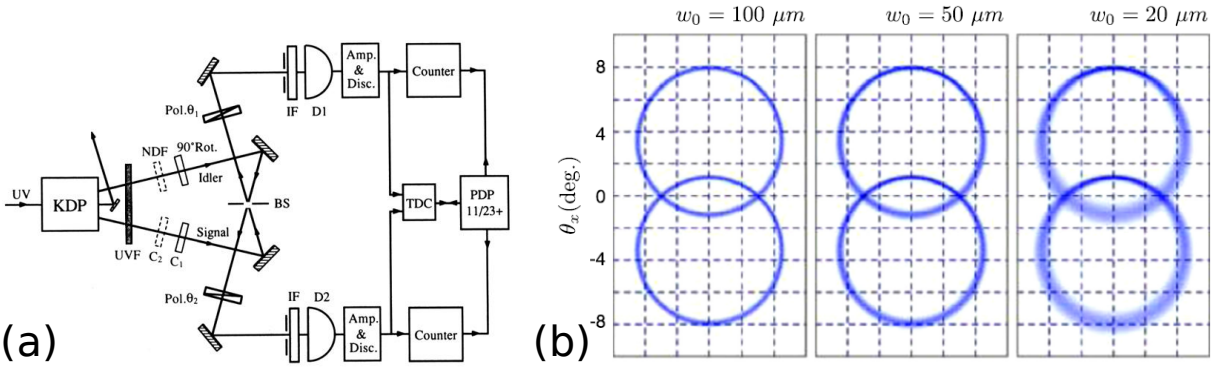


FIGURE 5.1 – (a) Montage expérimental de [138] utilisant la SPDC de type II non colinéaire dans du KDP pour obtenir des paires de photons intriqués en polarisation. (b) Simulations du profil spatial des paires de photons produites par SPDC de type II (signal et idler avec des polarisations orthogonales) non colinéaire dans un cristal de BBO, extrait de [145]. L'épaisseur du cristal simulé fait $\sqrt{2}$ fois le diamètre du faisceau w_0.

Une nouvelle description de la SPDC a été formulée récemment en s'affranchissant de la condition d'accord de phase [145], en tenant compte en outre des effets de focalisation des faisceaux et en étudiant l'intrication des paires générées (voir figure 5.1(a)). Le modèle nécessite cependant une description des modes spatiaux des photons générés, ce qui est de nouveau inadapté au cas de nanostructures dont les détails font quelques dizaines de nanomètres. En somme, au début de ma thèse, aucun modèle théorique ou numérique n'était capable de décrire la SPDC générée dans des objets de taille sub-micrométriques de façon robuste.

5.1.2 Formalisme développé

Le modèle théorique que je présente ici a été développé par G. Bachelier, A. Drezet et G. Laurent pendant la thèse de ce dernier et a fait l'objet d'une publication en cours de révision. Il s'est inspiré d'une formulation quantique des champs sous la forme d'une fonction de corrélation entre le matériau non-linéaire et les détecteurs, notamment utilisée par Mitchell et al [146], mais cette fois sans restriction sur les modes des photons. Je reprends les étapes principales du raisonnement, en montrant notamment les différences avec les modèles macroscopiques évoqués dans la partie précédente.

Le point de départ consiste à adopter une approche basée sur la théorie de la mesure appliquée à la physique quantique. Dans ce cadre, un état à 2 photons $|\psi\rangle$ présente une probabilité G d'être mesuré sous la forme d'un photon polarisé selon α_1 au point $\mathbf{r}_1$ à l'instant t_1 et d'un autre photon polarisé selon α_2 au point $\mathbf{r}_2$ à l'instant t_2 qui s'exprime selon [147] :

$$G(\alpha_1, \mathbf{r}_1, t_1; \alpha_2, \mathbf{r}_2, t_2) \propto \left| \langle 0| \, \hat{\mathbf{E}}^{(+)}_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\mathbf{E}}^{(+)}_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2, t_2) \, |\psi\rangle \right|^2 , \tag{5.1}$$

avec $|0\rangle$ l'état vide de photons dans l'espace de Fock du système à 2 photons après détection, et $\hat{\mathbf{E}}^{(+)}_{\alpha}$ les opérateurs champ électrique associés à la destruction d'un photon polarisé selon α au point $\mathbf{r}$ du détecteur et à l'instant t. Pour la SPDC, c'est-à-dire la génération cohérente d'une paire de photons dans un milieu non-linéaire à partir d'un faisceau de pompe ou d'excitation, il faut tenir compte de ces photons générateurs dans la description quantique ; de fait, l'espace de Fock à considérer inclut aussi les photons de pompe. Pour fixer les notations et les appellations, je prends les conventions de la figure 5.2 en notant p (pompe) les photons initiaux, s (signal) le photon généré de plus haute énergie et i (idler, complémentaire) celui de plus basse énergie, les paramètres associés reprenant cette notation ; les états de Fock sont donc de la forme $|N_p, N_s, N_i\rangle$, où N désigne le nombre de photon de chaque type de photon à chaque pulsation ω associée.

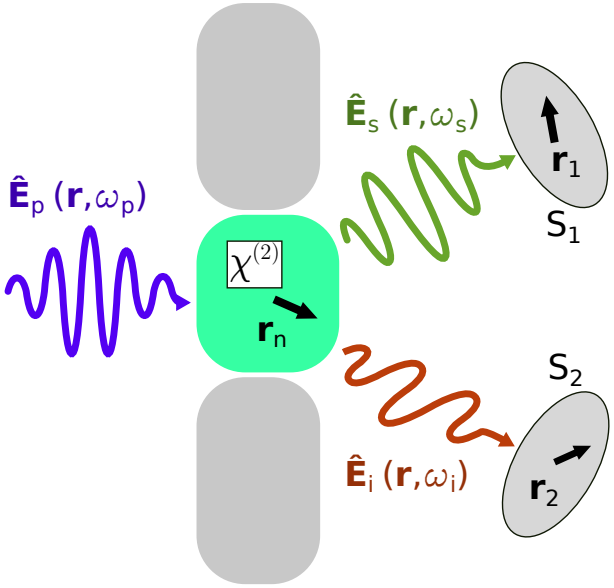


FIGURE 5.2 – Diagramme simplifié illustrant les notations utilisées pour les équations : p désigne le faisceau d'excitation ou de pompe, s le photon signal et i le photon idler, tandis que 1 et 2 désignent les détecteurs de surfaces respectives S_1 et S_2. La structure plasmonique est supposée non active pour la SPDC, en volume comme en surface. Ne sont pas représentés les composants optiques de collection et de focalisation, qui sont cependant pris en compte dans les fonctions de Green finales (voir équation (5.6)).

L'état $|\psi\rangle$ correspond à l'état des photons après l'interaction du faisceau de pompe dans la structure considérée. Pour une faible épaisseur de matériau traversé et un régime de pompe faiblement déplétée, on peut appliquer un raisonnement perturbatif au premier ordre avec une représentation en interaction et une approche hamiltonienne,

bien que la structure elle-même puisse présenter des pertes [148, 149]. Pour une durée d'interaction T entre la pompe et la structure, l'état peut s'écrire selon :

$$|\psi\rangle \simeq \left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^T \mathcal{H}_I \mathrm{d}t\right)|N_p, 0, 0\rangle \ , \tag{5.2}$$

$$\mathcal{H}_I = -\int_V \mathrm{d}\mathbf{r}_n \hat{\mathbf{E}}^{p(+)}(\mathbf{r_n}, t) \cdot \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \hat{\mathbf{E}}^{s(-)}(\mathbf{r}_n, t)\hat{\mathbf{E}}^{i(-)}(\mathbf{r}_n, t) + \text{c.c.h.} \ , \tag{5.3}$$

avec $\mathcal{H}_I$ l'hamiltonien d'interaction associé à la non-linéarité d'ordre 2 du matériau non-linéaire, et c.c.h. désigne l'expression complexe conjuguée hermitique. À noter que les photons de pompe, signal et idler étant définis, aucun facteur de permutation entre les opérateurs n'est ajouté à l'hamiltonien. Après l'interaction au sein du matériau, l'état photonique consiste en une superposition des états $|N_p, 0, 0\rangle$ et $|N_p - 1, 1, 1\rangle$, conformément au développement au premier ordre en interaction [1].

La grandeur expérimentale qui nous intéresse est le nombre de paires de photons mesurées par seconde d'exposition au niveau des détecteurs, aussi appelé nombre de corrélations ou $\mathcal{N}_{corr}$: il correspond à des événements où le photon de signal et le photon idler sont effectivement mesurés par leur détecteur respectif, et reconnus comme ayant été produits par le même photon de pompe. Cinq étapes principales sont nécessaires pour en donner une expression analytique :

1. Le faisceau de pompe est supposé impulsionnel avec une pulsation de répétition ω_r, de sorte que les champs peuvent être développés en séries de Fourier :

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\omega=\omega_r}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)e^{-i\omega t} \ , \tag{5.4}$$

avec $\omega = n\omega_r$, $n \in \mathbb{N}$.

2. Le faisceau de pompe est supposé être dans un état cohérent, ce qui implique que les coefficients de Fourier correspondants sont équivalents à des composantes du champ classique $\mathbf{E}^p$. En outre, comme déjà évoqué dans les chapitres précédents et dans l'article [39], le champ au voisinage d'une structure plasmonique (hybride ou non) peut fortement varier spatialement ; de fait, le même type de simulation numérique est nécessaire pour calculer les champs dans la structure à chaque fréquence considérée.

3. En reprenant l'équation (5.1) et en développant le module au carré du terme de droite, les opérateurs de création et d'annihilation des photons signal et idler peuvent être regroupés en des quantités $\langle 0| \hat{E}_j^{(+)}(\mathbf{r}', \omega)\hat{E}_i^{(-)}(\mathbf{r}, \omega)|0\rangle$, les indices i et j désignant une composante spatiale de chaque vecteur. On reconnaît ici la fonction de corrélation du vide quantique entre les points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$, aucun photon signal ou idler n'y étant présent initialement. Bien que dérivant d'un formalisme purement quantique, on peut identifier ces corrélateurs aux fonctions de Green classiques $\mathcal{G}_{ij}^{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ reliant le champ émis par un dipôle oscillant placé au point $\mathbf{r}$ à celui mesuré au point $\mathbf{r}'$ [146], ici avec la forme adaptée à une série de Fourier :

$$\langle 0| \hat{E}_j^{(+)}(\mathbf{r}', \omega)\hat{E}_i^{(-)}(\mathbf{r}, \omega)|0\rangle = \frac{\omega_r}{2\pi}\frac{\hbar\omega^2}{i\varepsilon_0 c^2}\mathcal{G}_{ij}^{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \ . \tag{5.5}$$

1. L'expression complète de $|\psi\rangle$ est une exponentielle en l'hamiltonien d'interaction ; la validité du développement au premier ordre est évaluée à partir de l'efficacité du processus, estimée à partir du nombre de paires produites par photon de pompe.

L'expression (5.5) multipliée par un facteur $\sqrt{\varepsilon_0 c/2\hbar\omega}$ est alors homogène à un nombre de photons détectés par seconde.

4. Le nombre de corrélations est intégré pendant la durée d'acquisition T_{ac} et sur la surface S des détecteurs. Les impulsions sont en outre supposées suffisamment espacées dans le temps pour éviter toute corrélation d'une impulsion à une autre, autrement dit aucun effet mémoire ou d'écho n'est pris en compte.

5. Le spectre en excitation est supposé être approximé par une fonction créneau centrée sur $\bar{\omega}_p$ et de largeur $\Delta\omega_p$ afin de tenir compte de la durée limitée de chaque impulsion. De même, on introduit un filtrage spectral rectangulaire pour chaque détecteur 1 et 2 (chaque détecteur pouvant a priori détecter du signal ou de l'idler), avec les largeurs centrales $\bar{\omega}_1$ et $\bar{\omega}_2 = \bar{\omega}_p - \bar{\omega}_1$ et les largeurs $\Delta\omega_1$ et $\Delta\omega_2$.

Après calculs, dans la limite de largeurs spectrales petites devant leur fréquence centrale, l'expression finale du nombre de paires de photons (ou "corrélations") détectées $\mathcal{N}_{corr}$ pour un matériau de tenseur non-linéaire $\chi^{(2)}$ de volume V s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{corr}(\alpha_1,\alpha_2) = 2\pi\Delta\omega_1 T_{ac}\frac{\bar{\omega}_1^3(\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1)^3}{4c^6}|\tau_{\alpha_1}(\bar{\omega}_1)\tau_{\alpha_2}(\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1)|^2 \\ \times \iint_S \mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2\left|\int_V \mathrm{d}\mathbf{r}_n \sum_{ijk} A_{ijk}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right|^2 \end{aligned} , \tag{5.6}$$

avec

$$A_{ijk}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E_i^{p,cw}(\bar{\omega}_p,\mathbf{r}_n)\chi_{ijk}^{(2)}\mathcal{G}_{\alpha_1,j}^{\bar{\omega}_1}(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_1)\mathcal{G}_{\alpha_2,k}^{\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1}(\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_2) \ , \tag{5.7}$$

τ_{α_i} désignant l'efficacité totale de détection en amplitude. $E_i^{p,cw}$ correspond à l'amplitude d'un champ continu ayant la même puissance moyenne que le champ impulsionnel. L'expression de l'équation (5.6) peut être essentiellement séparée en 2 parties, l'une responsable de la **génération des paires de photons** proprement dite avec l'amplitude du champ de pompe et la non-linéarité $\chi^{(2)}$ du matériau, l'autre du **rayonnement des photons** générés par SPDC vers les détecteurs, incarnée par les fonctions de Green et les efficacités de transmission optique. Toutes ces quantités peuvent être évaluées par mesure (transmission, non-linéarité, fenêtres spectrales) ou par simulation numérique (champ de pompe, fonctions de Green) : avec cette expression, il est donc possible d'évaluer classiquement le nombre de paires de photons mesurées par les détecteurs, bien que générées par un phénomène purement quantique.

D'autres hypothèses simplificatrices peuvent être appliquées pour faire apparaître plus clairement les dépendances en fonction des paramètres en jeu. Tout d'abord, supposons qu'un seul élément $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur non-linéaire du matériau soit présent, réduisant la somme sur les polarisations incidentes à un seul terme générateur (quitte à projeter le champ de pompe selon cette direction). Supposons ensuite que le champ dans le cristal soit suffisamment uniforme pour appliquer l'approximation dipolaire, qui revient à dire que les champs ne dépendent pas de la position $\mathbf{r}_n$ dans le cristal ; dans ce cas, l'intégrale sur le volume V se résume à ne conserver qu'un dipôle au point $\mathbf{r}_{n_0}$ au centre du cristal et à multiplier les champs et fonctions de Green par un facteur V, ce qui rend séparable l'intégrale des fonctions de Green des deux champs générés sur la surface des deux détecteurs. Sous ces conditions, l'expression (5.6) se réduit à :

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{corr}(\alpha_1,\alpha_2) \simeq C(\alpha_1,\alpha_2,\bar{\omega}_1,\bar{\omega}_p) \times V^2 \left|E_i^{p,cw}(\bar{\omega}_p,\mathbf{r}_{n_0})\right|^2 \left|\chi^{(2)}_{ijk}(-\bar{\omega}_p,\bar{\omega}_s,\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_s)\right|^2 \\ \cdot \int_{S_1} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \left|\mathcal{G}^{\bar{\omega}_1}_{\alpha_1,j}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_{n_0})\right|^2 \int_{S_2} \mathrm{d}\mathbf{r}_2 \left|\mathcal{G}^{\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1}_{\alpha_2,k}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_{n_0})\right|^2 \ ,\end{aligned} \tag{5.8}$$

$$C(\alpha_1,\alpha_2,\bar{\omega}_1,\bar{\omega}_p) = 2\pi\Delta\omega_1 T_{ac}\frac{\bar{\omega}_1^3(\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1)^3}{4c^6}|\tau_{\alpha_1}(\bar{\omega}_1)\tau_{\alpha_2}(\bar{\omega}_p-\bar{\omega}_1)|^2 \ . \tag{5.9}$$

On remarque que le rôle du champ de pompe d'une part, et des champs signal et idler d'autre part, sont différents et identifiables pour cette expression : le champ de pompe intervient directement de façon similaire à son absorption par la structure, tandis que les champs générés sont présents par l'intermédiaire de leur fonction de Green, ce qui s'identifie au rayonnement des champs à ces longueurs d'onde par la structure. Ces deux caractéristiques peuvent être influencées par la présence d'une structure plasmonique au voisinage du cristal, favorisant l'absorption et/ou la diffusion pour ces longueurs d'onde en particulier.

Le même raisonnement peut être appliqué au cas de la SFG dans des nanostructures. Cette fois-ci, on cherche à estimer le nombre de photons $\mathcal{N}_{ph}$ mesurés pendant une période de temps donné par un seul détecteur à la fois, et non une coïncidence ou corrélation entre deux détecteurs. De plus, les deux champs d'excitation sont considérés comme cohérents (régime non dépléte) : l'expression finale ne fait donc intervenir que la fonction de Green et la transmission en amplitude pour la fréquence somme. Avec les mêmes hypothèses simplificatrices que précédemment (dipôle unique, faible largeur spectrale de sélection), l'expression de $\mathcal{N}_{ph}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{ph} \simeq \frac{{T_{ac}}^2}{\Delta t}\frac{\varepsilon_0}{\hbar}\frac{\bar{\omega}_p^3}{4\pi^2c^3}\left|\tau_1(\alpha_1,\bar{\omega}_p)\right|^2 \times V^2 \left|E_j^{s,cw}(\mathbf{r}_{n_0},\bar{\omega}_s)\right|^2 \left|E_k^{i,cw}(\mathbf{r}_{n_0},\bar{\omega}_i)\right|^2 \\ \cdot \left|\chi^{(2)}_{ijk}(\bar{\omega}_p,-\bar{\omega}_s,\bar{\omega}_s-\bar{\omega}_p)\right|^2 \int_{S_1} \left|\mathcal{G}^{\bar{\omega}_p}_{\alpha_1,i}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_{n_0})\right|^2 \mathrm{d}S_1 \ .\end{aligned} \tag{5.10}$$

Cette fois-ci, les rôles sont inversés entre les photons "signal et idler" d'un côté et "pompe" de l'autre : les deux premiers interviennent en absorption, tandis que le dernier est rayonné vers les détecteurs. On retrouve également l'évolution de l'intensité du signal en fonction du volume au carré et du produit des intensités des champs d'excitation, en accord avec l'expression 1.40 obtenue au chapitre 1.

Ce parallèle entre la somme de fréquence et la SPDC montre clairement que l'optimisation d'une structure hybride plasmonique en SHG prépare l'optimisation de cette même structure pour la SPDC, tant que l'absorption et la diffusion au sein de la structure ont une efficacité similaire aux longueurs d'onde considérées.

5.2 Expériences de SPDC sur des cristaux individuels de KTP

Le modèle théorique et les simulations numériques associées n'étaient pas encore achevés lorsque le montage expérimental a été mis au point pour les expériences de SPDC. Nous avons tout de même essayé d'observer des paires de photons à partir d'objets nanométriques, et identifier si besoin d'éventuels problèmes expérimentaux ou techniques pour la suite en cas d'échec. Aucune expérience de ce type n'a été rapportée avec succès dans la littérature, et notre tentative n'a pas eu plus de succès : une telle observation est en effet a priori difficile en raison de la très faible efficacité intrinsèque du processus et du faible volume de matériau présent. Dans cette partie, après avoir présenté brièvement les conditions expérimentales, j'analyse les données obtenues à la lumière du modèle précédent et de la littérature disponible, puis j'utilise cette expérience pour donner des pistes d'amélioration afin de parvenir à la détection de paires de photons produites par SPDC au sein de nanostructures individuelles.

5.2.1 Conditions expérimentales

Les mesures présentées dans cette partie ont toutes été réalisées avec le montage expérimental du chapitre 2, en utilisant comme source laser le faisceau de pompe du MaiTai doublé en fréquence dans l'Inspire. La configuration a été adaptée pour la SPDC, notamment au niveau des miroirs dichroïques (réfléchissants pour une plage de longueurs d'onde, transparents pour la plage complémentaire) afin de superposer simultanément les axes optiques des photons de pompe p, de signal s et d'idler i, comme représenté sur la figure 5.3 (les couleurs sont ici adaptées aux plages de longueurs d'onde de l'expérience par rapport au schéma de la figure 2.5). Un jeu de miroirs dichroïques (D) associés à des filtres (F) adaptés à chaque plage élimine autant que possible les photons parasites, tandis qu'un télescope à 2 lentilles (L), une fixe et une sur platine de translation, permet de compenser les aberrations chromatiques de l'objectif indépendamment pour chaque chemin optique de chaque longueur d'onde (pompe, signal, idler). Enfin, une lame demi-onde ($\lambda/2$) permet de contrôler la polarisation linéaire du faisceau de pompe, tandis qu'un monochromateur sélectionne $\bar{\omega}$ pour chaque chemin optique de détection, avant qu'un PBS ne sépare spatialement les polarisations des photons à étudier et que des détecteurs APD (photodiode à avalanche) ne comptent les photons de façon synchronisée avec les impulsions du laser [2].

L'équation (5.8) indique les paramètres essentiels qui rentrent en compte pour le nombre de corrélations mesurées. Le premier groupe de paramètres $\bar{\omega}_p^3 \left|\mathbf{E}^{p,cw}\right|^2$ concerne le faisceau d'excitation, qui correspond dans les expériences au faisceau du MaiTai (690-1040 nm) doublé en fréquence (345-520 nm) et impulsionnel, avec une fréquence de répétition de 80 MHz et une durée d'impulsion nominale de 100 fs (plus longue au niveau de l'échantillon après les optiques traversées). Sa puissance moyenne est réglable entre quelques µW et 1 mW quelque soit la longueur d'onde, sachant qu'une puissance crête trop importante peut engendrer des phénomènes photo-induits indésirables [150–152] (voir notamment la partie 5.2.2.2).

2. Voir la partie 2.2.4 du chapitre 2 pour une description plus détaillée du dispositif d'acquisition.

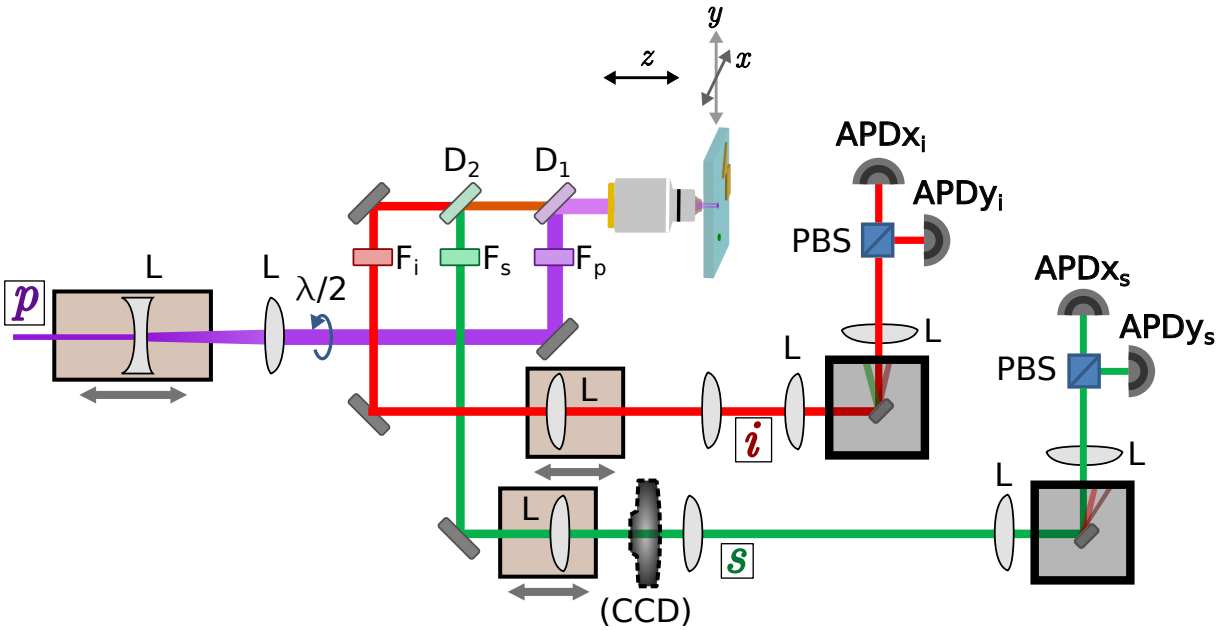


FIGURE 5.3 – Configuration expérimentale pour les expériences de SPDC, utilisant la plateforme expérimentale présentée au chapitre 2 pour les photons de pompe $\boxed{p}$, de signal $\boxed{s}$ et d'idler $\boxed{i}$. La caméra CCD n'est présente que lors de l'installation de l'échantillon. L : lentille ; $\lambda/2$: lame demi-onde ; D : miroir dichroïque ; F : filtre ; PBS : cube séparateur en polarisation ; APD : photodiode à avalanche.

Le second groupe de paramètres $V^2 \left|\chi^{(2)}_{ijk}(-\bar{\omega}_p, \bar{\omega}_s, \bar{\omega}_p - \bar{\omega}_s)\right|^2$ concerne le matériau non-linéaire proprement dit. Pour les expériences relatées ici, le KTP a été de nouveau utilisé en raison de sa non-linéarité maximale $\chi^{(2)}_{zzz}$ importante et de sa large plage de transparence, l'absorption intervenant typiquement pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm d'après la littérature [14]. Pour le volume V, des cristaux de KTP d'une taille de plusieurs centaines de nanomètres voire supérieure au micromètre ont été utilisés sur un substrat de verre. Cependant, le faisceau d'excitation étant fortement focalisé par le microscope à immersion (ouverture numérique de 1.3), le "volume utile" V du cristal est limité à une zone d'environ $(150\ \text{nm})^3$; l'intérêt des cristaux de taille de l'ordre du micron est davantage leur facilité de repérage sur le dispositif expérimental que l'augmentation significative du signal généré. Cette fois-ci, les cristaux utilisés sont issus d'une synthèse solvothermale et présentent des formes moins facettées ; la monocristallinité est toujours assurée, mais l'état de surface est moins propre et la taille des cristaux plus irrégulière (voir la première partie du chapitre 3).

Enfin le dernier groupe $T_{ac}\Delta\omega_1 \left|\tau_{\alpha_1}(\bar{\omega}_1)\tau_{\alpha_2}(\bar{\omega}_p - \bar{\omega}_1)\right|^2$ concerne la détection des photons en général. La durée d'acquisition ou d'exposition T_{ac} peut être augmentée à loisir avec le dispositif de détection installé, sachant néanmoins que le bruit noir augmente lui aussi linéairement par rapport au temps d'acquisition... ainsi que les autres sources incohérentes de bruit de fond. La largeur spectrale de détection $\Delta\omega_1$ est elle fixée à 8 nm par le nombre de traits par mm du réseau des monochromateurs utilisés (150 traits/mm) et par la largeur de fente. Un miroir métallique est également utilisable à la place de chaque réseau, mais rend les détecteurs beaucoup plus exposés au bruit optique ambiant.

Enfin les taux de transmission en amplitude pour les deux lignes de détections 1 et 2 constituent des contraintes expérimentales fixes et importantes, dont le produit au carré a été estimé à seulement 0.2% aux longueurs d'onde considérées. Toutefois, si aucun bruit de fond n'est détecté, cela impliquerait qu'aucun signal ne parasite les mesures, et ouvrirait alors directement la voie pour des expériences ultérieures avec des efficacités de détection optimisées. Même en cas de résultat négatif, les expériences menées ont donc un intérêt certain.

5.2.2 Analyse des expériences menées

5.2.2.1 Émission du substrat

La première étape des expériences consiste à étudier l'éventuel bruit de fond (fluorescence, photoactivation...) détecté lorsque le laser d'excitation est loin de toute structure de l'échantillon (marque de repérage, cristal, impureté...). Les spectres correspondant sont représentés sur la figure 5.4 pour une excitation à 450 nm polarisée selon y, avec en (a) les photons correspondant au chemin du signal et en (b) ceux de l'idler pour les deux polarisations correspondantes. L'intensité totale ne tient pas compte de l'efficacité de détection totale du montage (pertes optiques et détection des photons), mais les mesures de la voie signal sont normalisées par rapport à la transmission en intensité du filtre passe-bande F_s utilisé (FGB37-A de Thorlabs) qui absorbe fortement à partir de 620 nm. On remarque qu'un bruit important est mesuré pour des longueurs d'onde comprises entre 520 et 600 nm, et de nouveau entre 720 et 900 nm, qui disparaît si le faisceau laser est coupé. Son évolution en fonction de la longueur d'onde est partiellement due aux pertes liées aux optiques et miroirs utilisés. Les cassures à 500 nm d'une part et 700 nm d'autre part sont dues aux optiques dichroïques utilisées, dont la longueur d'onde de transition dépend aussi de la polarisation incidente.

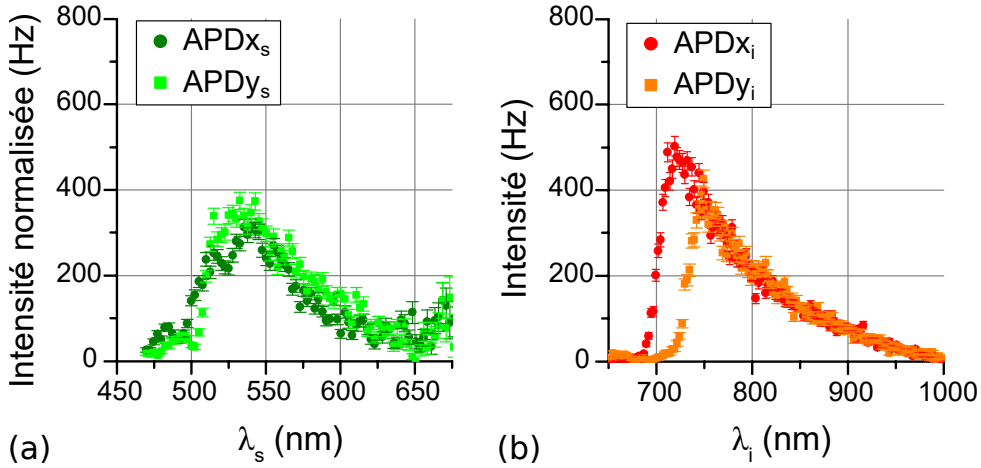


FIGURE 5.4 – Spectres de la lumière émise par le substrat de verre lorsque le faisceau d'excitation à 450 nm est focalisé à l'interface entre le verre et l'air, pour (a) le chemin optique du signal (normalisé par la transmission du filtre F_s utilisé) et (b) le chemin optique de l'idler pour les deux polarisations orthogonales. La polarisation de la pompe est selon y ici. Les ruptures de pente respectivement à 500-520 nm et 700-730 nm pour les deux spectres sont dues respectivement aux miroirs dichroïques D_1 et D_2 utilisés.

Ce bruit optique est présent et constant à n'importe quel endroit de l'échantillon, ce qui indique 3 origines possibles non exclusives :

- soit le substrat utilisé fluoresce aux longueurs d'onde étudiées,
- soit le faisceau d'excitation est "contaminé" avec d'autres longueurs d'onde,
- soit les optiques le long des différents chemins optiques sont actives et émettent en fluorescence.

Pour vérifier la première hypothèse, j'ai comparé la fluorescence mesurée lorsque le laser est focalisé à la surface de l'échantillon et lorsque le plan focal est dans le substrat de l'échantillon. Les résultats montrés sur la figure 5.5 avec les mêmes paramètres d'excitation sont assez surprenants : le bruit mesuré est plus important lorsque le plan focal est dans le substrat que lorsqu'il est à la surface de l'échantillon, et ce pour toutes les longueurs d'onde étudiées. Une telle observation est en fait parfaitement compatible avec un substrat fluorescent : lorsque le plan focal de l'objectif est à l'interface avec l'air, le champ de pompe n'est focalisé dans le substrat que sur une section de cône, typiquement entre le plan focal et la distance de Rayleigh. En revanche, lorsque le plan focal est entièrement dans le substrat, le volume de substrat traversé par le faisceau focalisé augmente ainsi que le volume de collection : comme les centres fluorescents envisagés émettent dans toutes les directions, l'absence de réflexion avec l'interface substrat/air est compensée par l'augmentation du nombre de sources luminescentes, ce qui augmente in fine l'intensité mesurée. Cette fluorescence est même visible sur la caméra CCD utilisée pour se repérer sur l'échantillon : la figure 5.6 montre cette lumière diffuse avec ou sans filtre F_s, qui n'est présente que lorsque le laser est envoyé et lorsque le plan focal est dans le substrat. L'aspect fortement focalisé de cette lumière sur la CCD est lui aussi un indice de la fluorescence du substrat le long du faisceau d'excitation, voire de l'objectif lui-même.

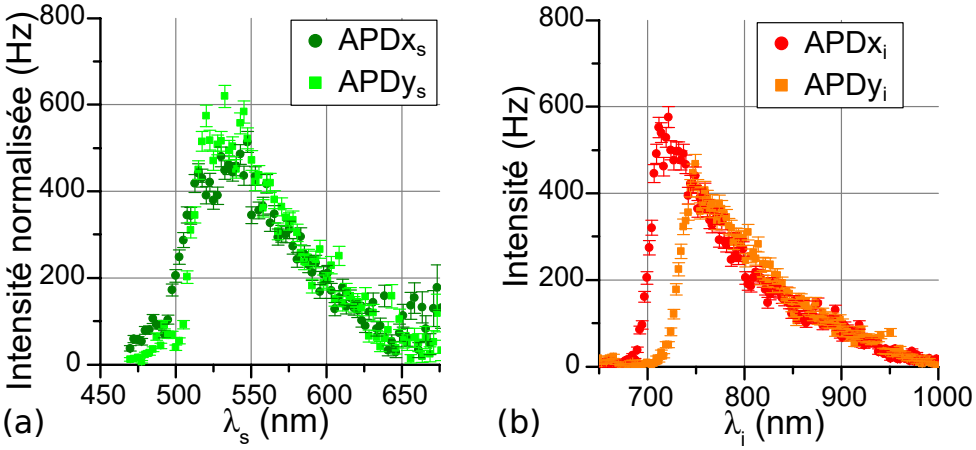


FIGURE 5.5 – Spectres de la lumière émise par le substrat de verre lorsque le faisceau d'excitation à 450 nm polarisé selon y est focalisé entièrement dans le substrat de verre, pour (a) le chemin optique du signal (normalisé par la transmission du filtre F_s utilisé) et (b) le chemin optique de l'idler pour les deux polarisations orthogonales.

La deuxième possibilité peut être vérifiée en envoyant directement le faisceau laser vers les détecteurs, et en ne mettant un filtre que juste avant le monochromateur de chaque chemin optique. L'objectif et les lentilles indiqués sur la figure 5.3 sont pour cela retirés, sauf les lentilles des monochromateurs, et un miroir est mis à la place de l'échantillon.

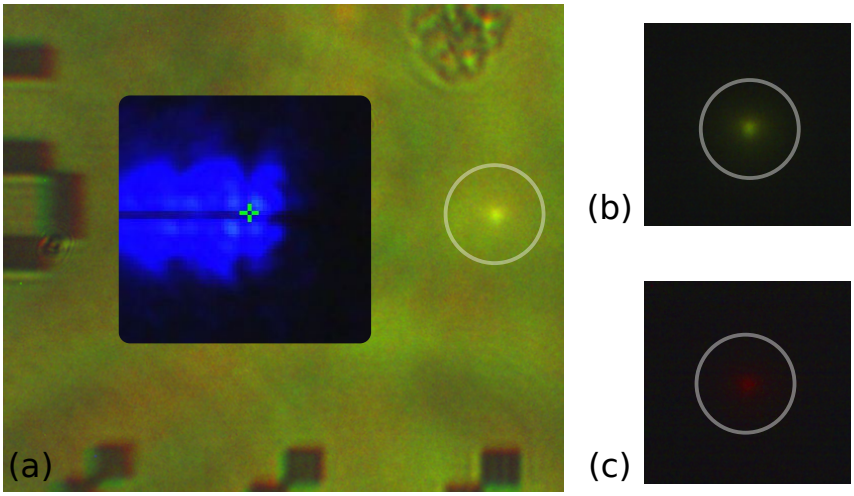


FIGURE 5.6 – Images CCD de la fluorescence induite par le faisceau d'excitation à 400 nm focalisé sur l'interface verre-air, (a) avec un éclairage externe, (b) sans éclairage et (c) avec le filtre F_i retirant les longueurs d'onde inférieures à 600 nm. L'image en insert est le faisceau d'excitation à 450 nm vu à la caméra lorsqu'il est focalisé sur l'amas de cristaux de KTP visible en haut de l'image (a) et étudié dans la partie 5.2.2.2 suivante. Les multiples réflexions sont dues au premier miroir dichroïque. Les carrés des marquages en or en bas de (a) font 1.5 µm de côté.

Les spectres de la figure 5.7 ont été obtenus pour une excitation à 400 nm (pour maximiser la fluorescence attendue) polarisée selon y et pour les deux plages de longueurs d'onde spécifiques (a) du signal et (b) de l'idler : ils indiquent un bruit partiellement polarisé, spectralement large et non nul entre 520 et 600 nm, tandis que deux "rebonds" sont identifiables sur le spectre aux grandes longueurs d'onde. Celui vers 660 nm est présent même laser éteint, et est lié à la présence de LEDs oranges sur les contrôleurs des appareils de l'expérience ; en revanche, celui à 800 nm correspond à un résidu du faisceau du MaiTai présent dans la pièce, puisqu'il persiste même en bloquant le faisceau avant les détecteurs. En résumé, si une légère fluorescence est observable entre 520 et 600 nm, l'intensité mesurée dans les expériences sur le substrat n'est pas compatible avec celle-ci.

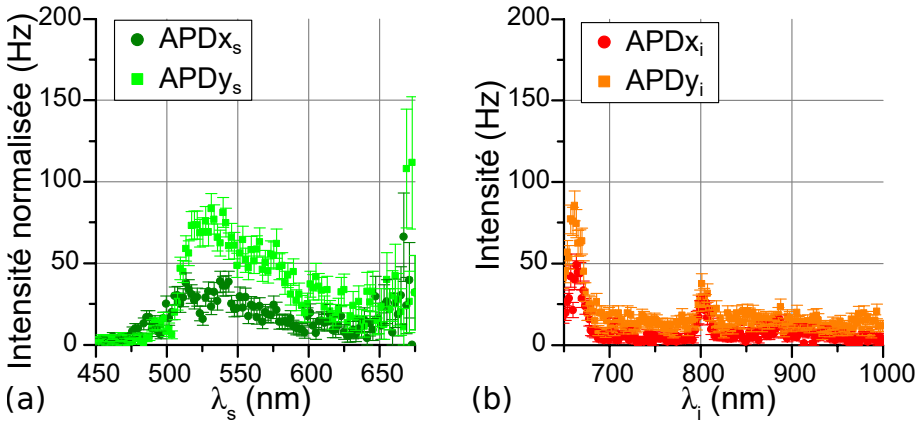


FIGURE 5.7 – Spectres du faisceau d'excitation à 400 nm tels que mesurés avec les chemins optiques (a) du signal (normalisé par la transmission du filtre F_s) et (b) de l'idler, pour les deux polarisations orthogonales sachant que le faisceau à 400 nm est polarisé selon y et celui du MaiTai à 800 nm l'est selon x. Noter le changement d'échelle par rapport aux spectres précédents.

Pour la possibilité d'une fluorescence des optiques elles-mêmes, j'ai préparé le dispositif expérimental dans les conditions des expériences en retirant uniquement l'échantillon lui-même. De la sorte, si l'objectif et/ou les lentilles émettent de la lumière, celle-ci devrait déjà être observable dans ces conditions, du moins dans des proportions significatives. Les mesures correspondantes sont présentées sur la figure 5.8 pour les deux plages de longueurs d'onde considérées toujours avec une polarisation d'excitation selon y. On constate un bruit bien plus important en-dessous de 630 nm, tandis qu'aucun bruit n'est mesurable au-delà de 700 nm et que les signaux parasites précédents sont toujours visibles. En revanche, cette expérience a été réalisée avec une excitation à 400 nm tandis que celle de la figure 5.4 avec échantillon l'était à 450 nm pour une puissance comparable ; bien que le signal mesuré soit similaire dans les deux cas, la fluorescence est expérimentalement plus importante aux plus courtes longueurs d'onde à puissance d'excitation donnée, y compris avec l'échantillon. Je déduis de ces observations que la fluorescence observée au-delà de 650 nm n'est pas due aux optiques ou à l'objectif utilisés, et que la fluorescence entre 520 et 650 nm n'est qu'au mieux partiellement due à ceux-ci.

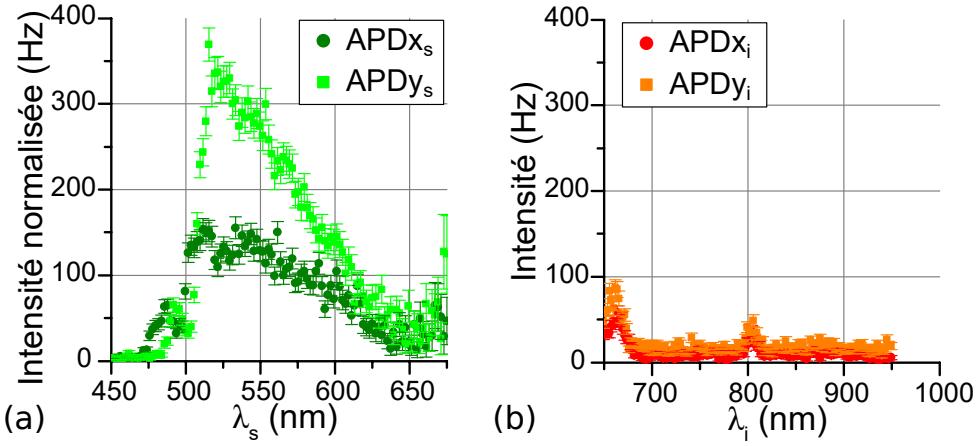


FIGURE 5.8 – Spectres de la lumière émise lorsque l'échantillon est retiré du montage de la figure 5.3, avec un faisceau d'excitation à 400 nm polarisé selon y, toujours pour (a) le chemin optique du signal (normalisé par la transmission du filtre F_s) et (b) celui de l'idler.

En résumé, il existe un bruit de fond lumineux persistant et non négligeable lors des expériences avec un faisceau d'excitation à courte longueur d'onde qui, s'il n'a pas une origine unique, provient majoritairement du substrat en verre utilisé pour les échantillons. Les spectres effectués indiquent qu'il est particulièrement important entre 520 et 620 nm d'une part, et 720 et 900 nm d'autre part pour les deux chemins optiques utilisés (voir figure 5.5). Le critère déterminant pour l'éventuelle observation de paires de photons de SPDC dans des nano-objets individuels reste toutefois le nombre de paires de photons issus de la fluorescence et accidentellement détectées simultanément ; étant donné que les centres fluorescents observés dans les expériences ont une durée de vie de l'ordre de 20 ns, tandis que la SPDC est instantanée, l'observation de cette dernière reste a priori favorisée.

5.2.2.2 Observations du KTP sur verre

Pour tenter de détecter ces paires de photons, nous avons effectué des observations sur les nanocristaux de KTP déposés sur ce substrat de verre présentés dans la partie 5.2.1.

Un gros amas de cristaux (environ 3 µm de diamètre), dont l'image sur la caméra CCD du montage est visible sur la figure 5.9(d), a été particulièrement étudié pour augmenter les chances de détecter des paires de photons avec le montage avant de passer à l'échelle nanométrique. Des mesures SHG ont tout d'abord été effectuées sur lui, avec notamment une cartographie complète en SHG à 800 nm montrée sur la figure 5.9(a), afin de repérer les zones les plus efficaces ainsi que des renseignements sur l'orientation cristallographique avec une analyse en polarisation (non illustrée).

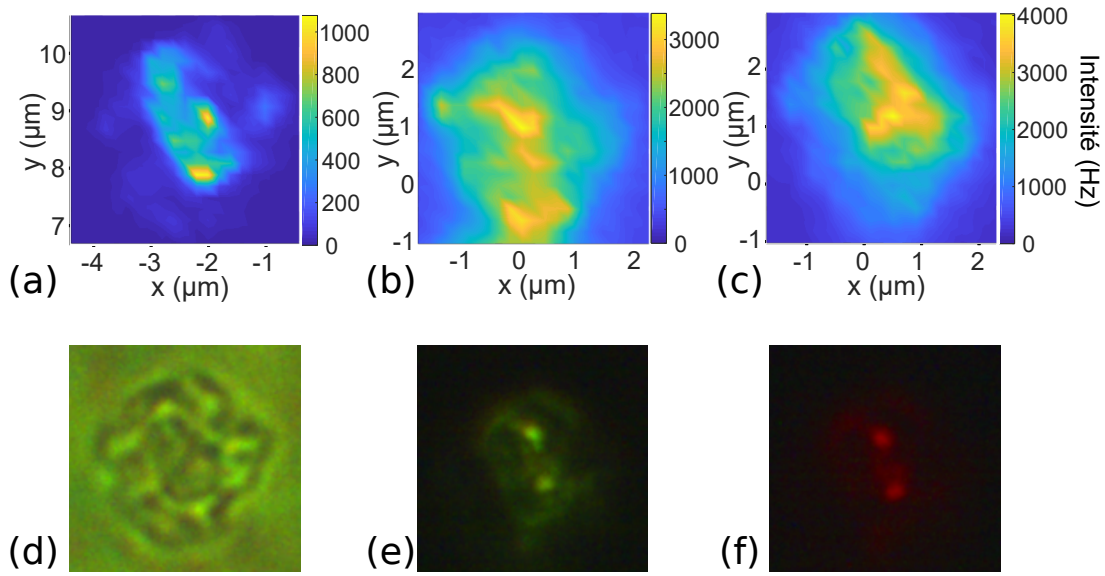


FIGURE 5.9 – (a) Cartographie SHG à 800 nm de l'amas (somme des intensités sur les 2 APD). (b) et (c) Cartographie avec une excitation à 400 nm telle que visible respectivement à 530 nm (voie signal) et entre 720 et 1000 nm (voie idler), obtenues simultanément. Les images CCD sont restituées à l'échelle des cartographies (4x4 µm), avec (d) l'amas de cristaux de KTP utilisé dans les expériences tel que visible sur la CCD avec un éclairage externe, (e) la fluorescence visible lorsqu'un faisceau à 400 nm est envoyé sur l'amas, et (f) la fluorescence visible avec le filtre F_i coupant en-dessous de 600 nm.

Suite à ces observations, des cartographies en excitation ont été effectuées avec cette fois une excitation à 400 nm. Les figures 5.9(b) et (c) montrent la même cartographie avec des longueurs d'onde d'observation de respectivement 530 nm (b) pour le chemin du signal, et (c) intégré entre 720 et 1000 nm pour le chemin de l'idler avec un miroir à la place du réseau du monochromateur, et un filtre gris (densité optique 2.0) pour éviter l'endommagement des détecteurs. Cette précaution est nécessaire puisque l'intensité lumineuse est suffisamment importante pour pouvoir être observée avec la caméra CCD, comme l'indiquent les images 5.9(e) et (f). On remarque l'absence de points d'intérêt particulièrement distingués sur ces cartographies, ainsi qu'un bruit de fond uniforme y compris en dehors du cristal, ce qui est compatible avec les observations rapportées à la partie précédente ; la bonne focalisation du montage a pourtant été attestée par des mesures étudiant simultanément la position sur l'échantillon et la focalisation des télescopes de collection.

Nous avons ensuite voulu analyser la répartition spectrale de la lumière détectée par la voie idler, celle-ci pouvant analyser entre 720 et 1000 nm. Puisque l'absorption du KTP augmente lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue, ce qui abaisse alors son seuil d'endommagement, j'ai étudié ce spectre à deux longueurs d'onde distinctes (380 et 400 nm) et avec des puissances d'excitation réduites (non mesurées). Le résultat est présenté sur la figure 5.10, avec en (a) le spectre mesuré selon la polarisation x à 380 nm et en (b) à 400 nm, tandis que les APD de la voie signal permettent en (c) et (d) de vérifier l'absence de fluctuations pendant les mesures. La ligne en tirets bleus indique $2\lambda_{exc}$, c'est-à-dire la zone pour laquelle la SPDC dégénérée pourrait être observée, tandis que les flèches vertes et rouges indiquent deux longueurs d'onde respectant la conservation de l'énergie pour la SPDC. On remarque sur les spectres (a) et (b) une intensité plus importante en 2 régions spectrales conjuguées, ce qui pourrait être compatible avec des paires produites par SPDC. On remarque cependant que d'autres "rebonds" en intensité n'ont pas d'équivalent à leur longueur d'onde complémentaire (le pic à 720 nm sur le spectre (b) par exemple), tandis que la largeur des rebonds indiqués implique un possible accord de phase partiel.

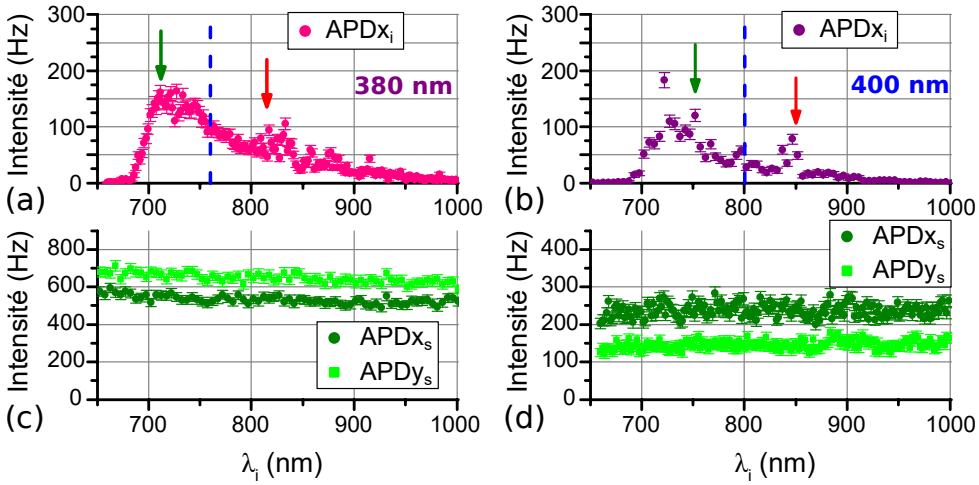


FIGURE 5.10 – Spectres effectués sur une région de l'amas étudié, pour des longueurs d'onde d'excitation de (a,c) 380 nm et (b,d) 400 nm. Les spectres (a) et (b) montrent l'intensité obtenue pour la polarisation x sur la voie idler, les flèches indiquant des longueurs d'onde complémentaires par rapport à λ_{exc}, avec la ligne bleue en tirets indiquant $2\lambda_{exc}$. L'intensité mesurée à une autre longueur d'onde par les APD de la voie signal est restée stable pendant ces mesures. Les pics observés ne sont cependant pas reproductibles.

De tels résultats dès les premières observations étaient très prometteurs ! Cependant, lorsque j'ai essayé de reproduire avec plus de détails les spectres de la figure 5.10, les pics n'étaient plus visibles même en un même point de l'échantillon. En revanche, des fluctuations en intensités sont apparues de façon aléatoires, pouvant multiplier par 2 l'intensité mesurée. Les spectres de la figure 5.11 témoignent de ces fluctuations observées pour des longueurs d'onde d'excitation de (a) 400 et (b) 450 nm, avec des puissances moyennes de respectivement 95 µW et 176 µW mesurées avant l'objectif et toujours une polarisation selon y. Sur le spectre 5.11(a), la "bosse" visible à partir de 850 nm est corrélée à l'augmentation de l'intensité mesurée... sur la voie signal à 670 nm, et donc simplement due à une fluctuation au cours du temps (chaque point du spectre étant acquis toutes les 3 s environ). De même, le pic observé sur le spectre 5.11(b) autour de 790 nm s'accompagne d'une augmentation durable en intensité à la longueur d'onde mesurée sur la voie signal,

à savoir 530 nm. Cette augmentation sur la voie signal n'est cependant corrélée qu'à une augmentation temporaire et/ou spectralement limitée sur la voie idler.

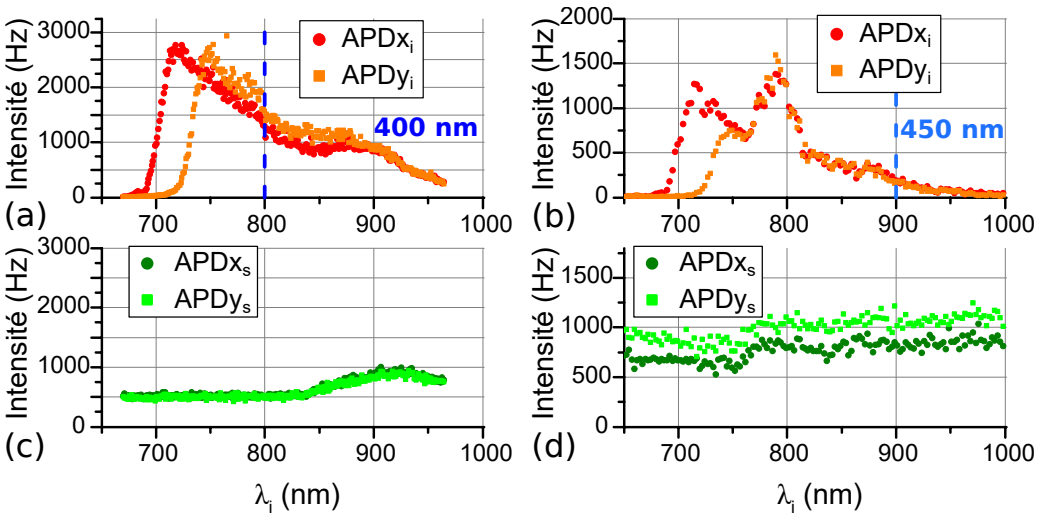


FIGURE 5.11 – Spectres effectués sur une autre région de l'amas étudié, pour des longueurs d'onde d'excitation de (a,c) 400 nm et (b,d) 450 nm. Cette fois-ci, les augmentations de l'intensité lumineuse pour les spectres de la voie idler (a,b) sont corrélées à une augmentation simultanée sur la voie signal (c,d), indiquant une origine transitoire à ces augmentations. Ces évolutions ne sont également pas reproductibles d'une mesure à l'autre.

Comme analyse complémentaire, nous avons étudié le spectre de la voie signal pour une excitation à 450 nm, en acquérant l'intensité à 750 nm pour la voie idler comme témoin de la stabilité du montage. Le résultat est présenté sur la figure 5.12(a), l'intensité étant normalisée par la transmission du filtre F_s utilisé. On constate une intensité plus importante entre 520 et 600 nm, avec cependant des fluctuations importantes pouvant augmenter de 30% l'intensité d'un point à un autre (notamment vers 570 nm).

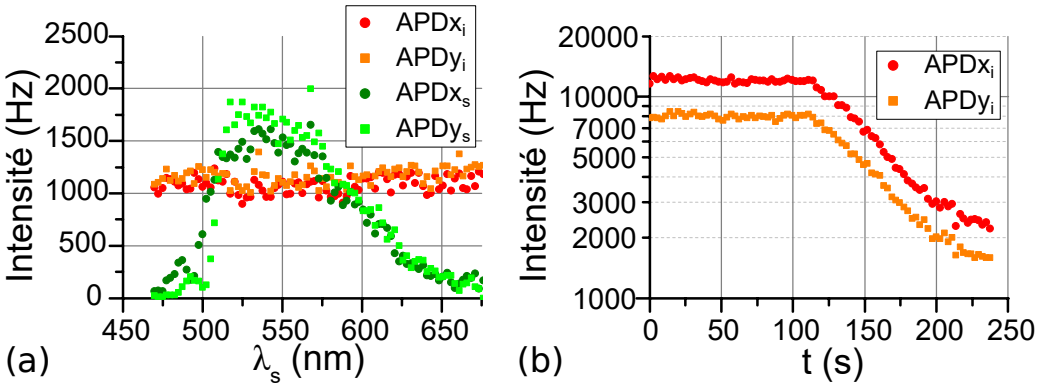


FIGURE 5.12 – (a) Spectre obtenu avec l'amas de cristaux sur la voie du signal pour une excitation à 400 nm, l'intensité étant normalisée par la transmission du filtre F_s utilisé. (b) Acquisition en continu en un même point pour une excitation à 450 nm et la voie idler collectant toutes les longueurs d'onde entre 720 et 1000 nm (avec un filtre gris de densité optique 2.0), avec une décroissance de type exponentielle clairement visible entre 115 et 200 s.

Nous avons alors cherché à caractériser ces fluctuations temporelles en acquérant simplement la lumière émise en fonction du temps. Nous nous sommes placés à 400 nm en excitation et avons mesuré en fonction du temps l'intensité de la voie idler intégrée entre 720 et 1000 nm en disposant un miroir à la place du réseau du monochromateur. Une de ces acquisitions est présentée sur la figure 5.12(b) en échelle logarithmique en intensité : on constate clairement une évolution exponentielle décroissante à partir de 110 s et jusqu'à environ 200 s, avec une intensité passant de 12000+8000 Hz à 3000+2000 Hz pendant cette période. Une telle évolution a des conséquences importantes pour les expériences en SPDC :

- l'intensité lumineuse mesurée est très large spectralement et très importante, dominant a priori le faible taux de photons de SPDC éventuellement mesurés par plusieurs ordres de grandeur ;
- ce bruit de fond peut varier au cours des mesures sur un ordre de grandeur en intensité, empêchant une estimation a priori de celui-ci ;
- les fluctuations temporelles apparaissent rapidement et n'ont pas de durée de vie fixe, empêchant de fait l'algorithme d'optimisation de fonctionner à partir de l'intensité mesurée.

En l'état, ces observations indiquent donc que les expériences de SPDC sont difficilement réalisables à cause de ce bruit de fond important et instable. En fait, elles sont compatibles avec l'apparition de centres colorés dans le KTP, un phénomène temporaire également connu sous le nom de "gray tracking" [150, 153–159] qui apparaît après excitation laser et particulièrement marqué avec l'utilisation d'un laser impulsionnel à courte longueur d'onde [154, 157, 158]. Pour résumer ce phénomène, le potassium présent dans le KTP se redistribue sous l'effet de l'excitation lumineuse, laissant des lacunes d'ions K^+ dans la maille cristalline ; ces lacunes stabilisent à leur tour des pièges d'électrons O^{2-}/O^- et des pièges de trous Ti^{4+}/Ti^{3+}, constituant ainsi des centres fluorescents qui absorbent et ré-émettent de la lumière [160], notamment dans la plage 690→1240 nm pour la transition du titane.

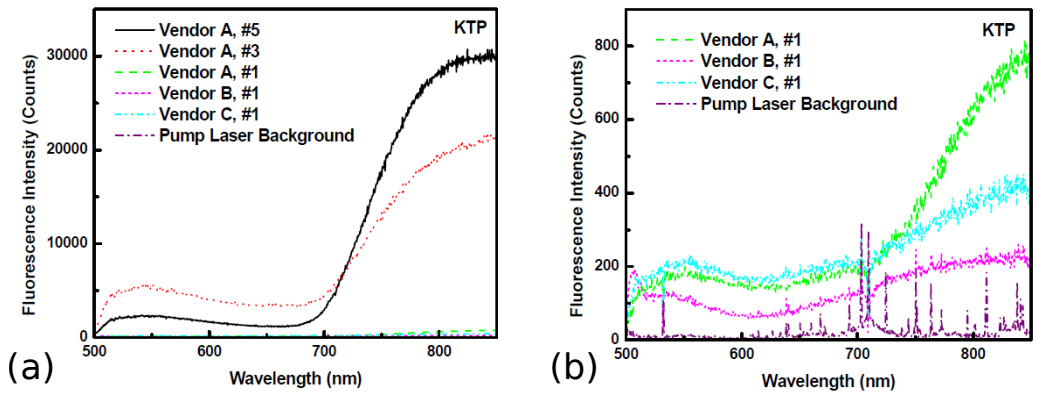


FIGURE 5.13 – Spectres de fluorescence de plusieurs monocristaux macroscopiques de KTP, issus de [160]. Le spectre (b) est une dilatation d'échelle du spectre (a), qui montre le spectre de fluorescence des cristaux (lignes pointillées claires) par rapport au spectre résiduel du faisceau laser d'excitation utilisé (pointillés violet sombres).

Les spectres de fluorescence de la figure 5.13, issus de [160] et obtenus avec une excitation laser impulsionnelle à 355 nm, sont ainsi compatibles avec les données des expériences [3], avec deux régimes de fluorescence principaux entre 500 et 600 nm d'une part, et à partir de 720 nm d'autre part (en moyenne). La taille nanométrique des cristaux implique ici que ces centres colorés ne s'activent pas tous uniformément en moyenne, mais seulement l'un après l'autre, expliquant ainsi les fluctuations temporelles importantes mesurées.

5.2.2.3 Expériences sur quartz

Les expériences de la partie précédentes ont mis en évidence la fluorescence importante du substrat pour une excitation à courte longueur d'onde, ainsi que des problèmes de fluorescence intrinsèques au KTP aux fortes puissances. Suite à cela, nous avons décidé d'effectuer deux changements sur le montage expérimental pour essayer de nouveau d'observer des paires de photons de SPDC sur des objets sub-micrométriques individuels :

- utiliser un **substrat de quartz** transparent aux ultraviolets et donc sans fluorescence ;
- adapter le montage pour une longueur d'excitation plus grande, en **remplaçant le miroir dichroïque $\mathbf{D_2}$** pour avoir une longueur d'onde de transition de 800 nm au lieu de 700 précédemment et en **remplaçant le filtre $\mathbf{F_s}$ par un filtre identique à $\mathbf{F_i}$** ne laissant passer que les longueurs d'onde supérieures à 600 nm.

Pour le substrat, nous avons choisi un matériau avec des caractéristiques optiques aussi proches que possible (épaisseur 200 µm, quartz fondu GE 124) que les lames de verre utilisées précédemment (épaisseur 170 µm, verre D 1.5) lesquelles sont spécialement adaptées à l'objectif Zeiss à immersion utilisé ; de la sorte, les aberrations dues à la différence d'épaisseur et d'indice optique sont a priori minimes sur l'expérience, et la résolution spatiale est moins impactée. Malheureusement, je n'ai pas réalisé de spectre de la fluorescence du substrat seul loin de tout cristal ou marquage ; le bruit de fond était cependant significativement plus faible que pour le verre d'après mes notes.

Nous avons de nouveau utilisé des cristaux de KTP assez gros, tel que l'amas montré sur la figure 5.14(a) pour tenter d'observer des photons issus de SPDC ; cette fois-ci, la longueur d'onde de coupure de 800 nm du miroir dichroïque D_2 permet a priori de pouvoir observer un photon de signal sur une voie de mesure, et simultanément un photon d'idler sur l'autre voie avec une longueur d'onde d'excitation bien choisie. Comme compromis entre efficacité pour la SPDC et limitation de la fluorescence, nous avons choisi de travailler à 410 nm d'excitation. La cartographie en excitation d'une partie de l'amas avec une puissance moyenne de 173 µW (mesurée avant l'objectif) et une polarisation selon y est représentée sur la figure 5.14(b) et (c), pour une longueur d'onde d'observation de 750 nm pour la voie signal, et intégré entre 800 et 1000 nm pour la voie idler, sachant que les images optique en (a) ne sont pas à l'échelle des cartographies. On constate que les pics d'intensité ne sont pas très larges, en particulier pour la cartographie 5.14(c), ce qui indique que la qualité de focalisation de l'ensemble du dispositif n'est pas trop dégradée.

3. Je précise de nouveau que les spectres expérimentaux ne sont pas corrigés de la transmission expérimentale totale, uniquement de celle du filtre F_s de la voie signal qui atténue fortement dans la bande 620-750 nm.

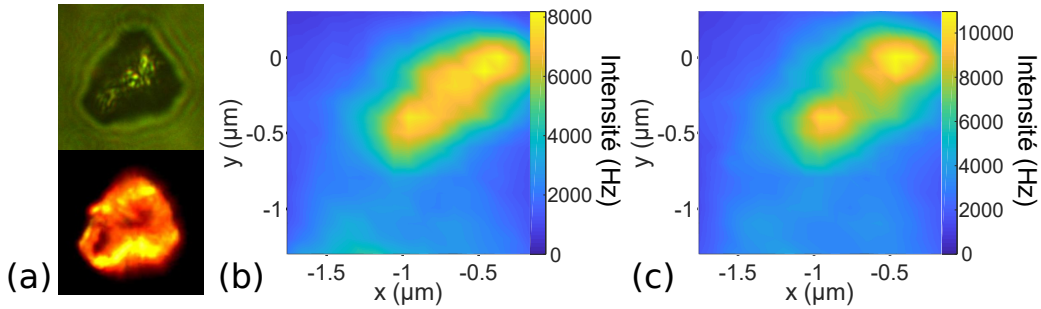


FIGURE 5.14 – (a) Amas de cristaux de KTP sur quartz utilisé pour les expériences, vu avec la CCD en haut ou en champ sombre en bas (noter les aberrations importantes sur l'image CCD). (b) et (c) Cartographie en excitation à 410 nm d'une partie de l'amas pour respectivement la voie signal à 700 nm et la voie idler à 820 nm obtenues simultanément (somme des intensités des polarisations orthogonales).

Les cartographies ne sont cependant pas tout à fait identiques entre les deux voies de mesure, avec notamment la présence d'un quasi continuum entre les deux maxima de la cartographie pour le signal, qui est absent pour l'idler. Nous avons donc effectué un spectre de la lumière émise en ce point pour chaque voie, toujours avec une excitation à 410 nm et polarisée selon y. Les graphes présentés sur la figure 5.15 montrent une répartition spectrale relativement monotone, le désaccord entre la voie signal et la voie idler autour de 800 nm s'expliquant par la différence d'absorption de la lumière à ces longueurs d'onde, les miroirs de chaque voie étant optimisés pour des plages différentes. On ne constate pas de sursaut ou rebond d'intensité cette fois-ci, ni dans l'ensemble des mesures que j'ai effectuées ; j'explique cela par la puissance d'excitation inférieure aux expériences précédentes, lesquelles souffraient de plus d'un léger désalignement pour les APD et les voies de collection que je n'ai détecté qu'après les premières expériences avec le verre comme substrat. Enfin, le précédent miroir dichroïque D_2 obstruait une partie de la lumière récoltée par l'objectif, limitant encore un peu plus l'efficacité totale de détection. En somme, l'intensité mesurée maintenant provient quasi exclusivement des cristaux de KTP, mais est supérieure du fait de la modification partielle du montage expérimental, ce qui permet de travailler dorénavant avec des puissances d'excitation inférieures.

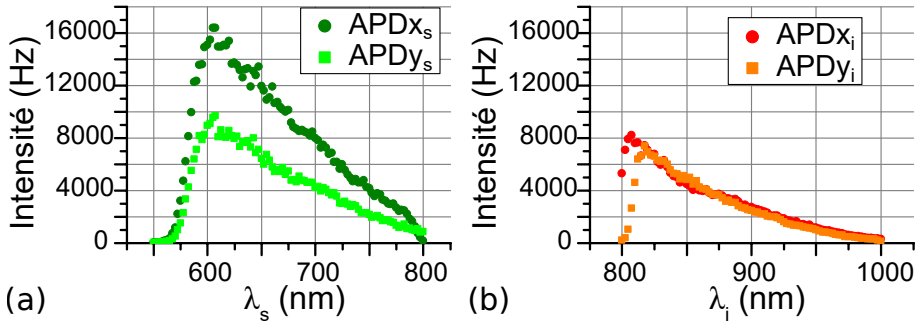


FIGURE 5.15 – Spectres de fluorescence émise par l'amas de KTP sur quartz de la figure 5.14, pour (a) la voie du signal et (b) la voie de l'idler, pour une excitation à 410 nm et 173 µW de puissance moyenne devant l'objectif. Les filtres F_i et F_s utilisés sont les mêmes pour les deux voies (identiques au F_i précédent), et le miroir dichroïque D_2 utilisé a changé par rapport aux expériences de la partie précédentes (longueur d'onde de coupure à 800 nm au lieu de 700).

Puisque la fluorescence du KTP est manifestement toujours puissante, nous avons mesuré directement le nombre de paires de photons détectés simultanément sur les deux voies signal et idler et pour des longueurs d'onde compatibles avec la SPDC, c'est-à-dire respectant la conservation de l'énergie. Concrètement, les paires produites par SPDC sont constituées de 2 photons générés au même moment et respectant la relation $1/\lambda_p = 1/\lambda_s + 1/\lambda_i$; en utilisant le même système d'acquisition que celui présenté dans le chapitre 2, il suffit alors de mesurer le nombre d'événements pour lesquels deux photons ont été détectés simultanément (dans un même intervalle) par deux APDs mesurant respectivement à λ_s et λ_i. Si le nombre de paires mesurées est supérieur au nombre de coïncidences "accidentelles" mesurées à des longueurs d'onde voisines ne respectant pas la conservation de l'énergie, la détection sera alors validée.

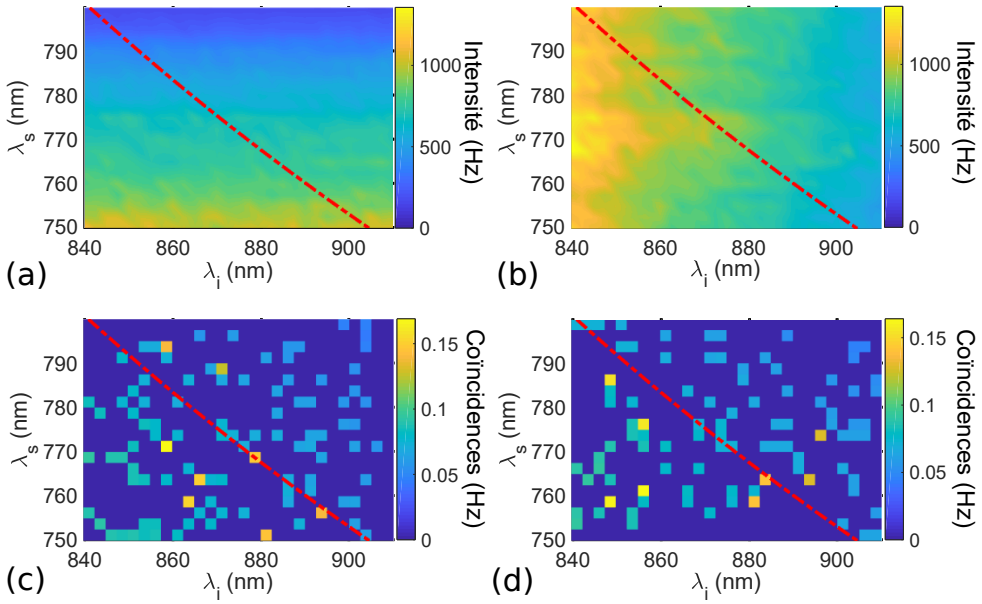


FIGURE 5.16 – Spectres en 2 dimensions de l'amas de KTP précédent à 410 nm, 53 µW d'excitation moyenne et 30 s par pixel, en faisant varier simultanément λ_s et λ_i, la conservation de l'énergie étant vérifiée le long de la ligne en tirets rouges. (a) Somme des intensités des APDs signal ; (b) somme pour les APDs idler ; (c) somme des coïncidences entre les APDs signal et idler deux à deux ; (d) somme des coïncidences entre les APDs signal d'une part, et les APDs idler d'autre part.

Pour étudier cela, nous avons effectué des spectres en 2 dimensions en faisant varier à la fois λ_s et λ_i. Pour limiter la fluorescence, la puissance a été réduite à 53 µW au lieu de 173 pour la figure 5.15 en restant à 410 nm en excitation, et le temps d'exposition maximal [4] des détecteurs porté à 30 s par combinaison (λ_s, λ_i). Le résultat est présenté sur la figure 5.16, la ligne en tirets rouge matérialisant la relation de conservation de l'énergie (à la largeur spectrale des monochromateurs près). La somme des intensités pour les détecteurs signal APDx$_s$ et APDy$_s$ est représentée en (a), tandis que celle pour les détecteurs idler APDx$_i$ et APDy$_i$ l'est en (b). On constate que l'intensité reste globalement stable au cours du temps, les fluctuations étant majoritairement dues à celles de la puissance d'excitation

4. Le système d'acquisition vérifie si l'intensité mesurée est inférieure au seuil fixé uniquement à la fin d'une période d'acquisition ; par sécurité, un nombre d'acquisition maximal est ajouté, ce qui peut réduire le temps effectif d'acquisition et explique les variations des taux de la figure 5.16(c,d).

(variations de +/-10% au cours du temps), et suit la tendance des spectres de la figure 5.15 précédente. Cette relative stabilité est une amélioration significative par rapport à la situation sur le verre, qui indique que le changement de longueur d'onde et de puissance d'excitation a au moins diminué le problème de l'apparition de centres colorés.

Observons maintenant le spectre obtenu pour les coïncidences entre les détecteurs, obtenu en même temps que les figures 5.16(a) et (b). En (c) est représentée la somme des coïncidences observées entre n'importe quelle APD_s d'une part et n'importe quelle APD_i d'autre part. On constate que ce taux ne varie pas entre la région proche de la conservation de l'énergie (à +/- 4 nm) et celle en dehors : en faisant la moyenne des coïncidences dans cette région par rapport à la moyenne en dehors, on trouve même qu'il y a en moyenne 16% de coïncidences en moins dans cette région, une différence qui reste cependant dans la marge d'erreur de la mesure par comptage. De plus, le même spectre est montré en (d) avec cette fois-ci la somme des coïncidences entre les APDx_s et APDy_s d'une part, et APDx_i et APDy_i d'autre part. Puisque les longueurs d'onde étudiées ne correspondent pas au régime dégénéré en longueur d'onde (à 820 nm), ces coïncidences sont nécessairement "accidentelles" (au sens de "ne proviennent pas de paires de photons par SPDC"). Dans ce cas-ci, on trouve pourtant en moyenne 5% de coïncidences en plus dans la zone de conservation de l'énergie qu'en dehors... une zone qui n'a ici aucun sens mais qui permet d'estimer la marge d'erreur du comptage. D'autres études similaires ont été réalisées avec des monocristaux de quelques centaines de nanomètres de diamètre plutôt qu'un amas, mais se sont également révélées non concluantes.

Malgré tout, la moyenne des coïncidences mesurées sur tous les points du spectre vaut 0.004 paires/s, un nombre qui constitue une limite inférieure assez basse pour l'observation de la SPDC en dehors du bruit. En somme, si les observations menées avec du KTP déposé sur quartz n'ont pas permis de détecter de façon univoque des paires de photons produites par SPDC, le taux de coïncidences accidentelles laisse la porte ouverte à une observation, dès lors que le nombre de paires à mesurer atteint au moins 10^{-3} paires par seconde.

5.2.3 Principaux enseignements tirés des expériences

Si les expériences menées n'ont pas abouti à l'observation de paires de photons produites par SPDC, elles ont soulevé des points importants à adresser avant de réaliser de nouvelles tentatives dans ce sens. On peut les rassembler en 5 domaines :

(i.) l'**excitation** laser,

(ii.) la **fluorescence** du substrat et des optiques,

(iii.) le **matériau** non-linéaire utilisé,

(iv.) le **montage optique** et la détection,

(v.) la **nanostructure** étudiée.

Pour l'**excitation** laser, le modèle théorique et les simulations ont déjà montré que l'intensité lumineuse générée ne dépend que de la *puissance moyenne, et non instantanée*. Contrairement notamment à la SHG ou la THG, utiliser un laser impulsionnel n'a en effet aucun avantage pour la SPDC du point de vue de l'efficacité de conversion non-linéaire, tandis que les inconvénients ne sont pas négligeables. En particulier, outre l'apparition de centres colorés dans certains matériaux par migration de charges photo-induite,

le seuil d'endommagement est plus bas pour les laser impulsionnels que pour les faisceaux continus, un effet tout sauf négligeable dans le domaine du proche ultraviolet pour lequel la plupart des matériaux sont déjà très sensibles [158]. Je ne peux donc que recommander l'utilisation d'un faisceau continu pour ce type d'expérience.

Concernant le point (ii.) de la **fluorescence**, les études effectuées dans la partie 5.2.2 précédente ont confirmé l'apparition de centres colorés dans le KTP pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures ou égales à 450 nm, ainsi que l'existence d'autres sources de fluorescence comme le substrat en verre optiquement adapté à l'objectif à immersion du montage... ou l'objectif lui-même, non optimisé pour les courtes longueurs d'onde. La conséquence principale est la présence d'un bruit de fond optique important au cours des mesures, suffisant pour couvrir la (faible) intensité attendue générée par SPDC. Un soin tout particulier doit donc être apporté pour utiliser des optiques spécialement conçues pour travailler aux longueurs d'onde utilisées et ainsi réduire les sources potentielles de lumière parasite.

Le point (iii.) rejoint la discussion de la première partie du chapitre 3 concernant le **matériau** à utiliser pour des expériences d'optique non-linéaire à l'échelle nanométrique. Pour la SPDC plus particulièrement, les trois critères incontournables sont la non-linéarité intrinsèque $\chi^{(2)}$, le seuil d'absorption aux courtes longueurs d'onde et le seuil d'endommagement optique. Si d'autres caractéristiques sont aussi à prendre en compte (sensibilité à l'hygrométrie ou à la température...), sélectionner un autre matériau moins efficace mais plus robuste comme le quartz pourrait se révéler plus avantageux avec une puissance d'excitation plus importante.

Le point (iv.) quant à lui est le plus critique pour le **montage** utilisé dans ces expériences. En effet, les mesures de caractérisation indiquent une efficacité totale de détection de l'ordre de 1 à 5% selon la longueur d'onde, en tenant compte du taux de transmission en intensité et de l'efficacité de détection des détecteurs. Le taux de paires SPDC détectées variant comme le produit des efficacités de chaque chemin optique, il semble en fait impossible d'en observer en l'état, le taux prévu par les simulations ne tenant pas compte de ces efficacités. Le montage a cependant été conçu pour pouvoir étudier plusieurs phénomènes avec un même dispositif et selon plusieurs paramètres (polarisation, longueur d'onde), et possède donc les inconvénients de ses avantages. Le même montage conçu spécifiquement pour l'observation en SPDC (sans monochromateur mais avec des filtres passe bande) pourrait en principe augmenter l'efficacité de détection totale vers 50%, celle-ci étant alors surtout limitée par les détecteurs.

Enfin, la question (v.) de la **nanostructure** étudiée vient en écho aux simulations rapportées dans la partie 5.1 qui prédisent une efficacité non-linéaire nettement supérieure pour une structure hybride par rapport à un cristal de KTP seul. Le rôle des antennes plasmoniques serait alors d'une part de favoriser certaines longueurs d'onde par rapport à d'autres, et donc apporter un semi-équivalent de l'accord de phase contrôlable par la géométrie des antennes, et d'autre part d'améliorer le rayonnement du champ non-linéaire local vers le champ lointain, et donc améliorer le taux de paires mesurées via la modification des fonction de Green de l'équation (5.8).

Une dernière suggestion possible est de simplement augmenter la longueur d'onde d'excitation, permettant ainsi d'augmenter le seuil d'endommagement du matériau et d'éviter une bonne partie de la fluorescence des différents éléments. Si l'efficacité de conversion non-linéaire est a priori plus grande aux courtes longueurs d'onde, l'augmentation de la puissance de pompe permise et l'abaissement du bruit de fond de fluorescence devraient

compenser la diminution du $\chi^{(2)}$ du matériau, et donc in fine être favorable aux observations. Les résonances plasmon présentes dans des structures hybrides comme celles étudiées dans le chapitre 4 ont un facteur de qualité moins bon (résonance spectralement plus large et faible) vers l'infrarouge pour l'or, un matériau présentant toutefois des résonances bien plus étroites que l'aluminium et moins susceptible de se dégrader et/ou s'oxyder. Pour notre montage en revanche, l'efficacité de détection des APD diminue fortement en se rapprochant de 1000 nm de longueur d'onde ; un compromis doit donc être trouvé entre les différents critères.

En tenant compte de toutes ces observations, une observation de paires de photons générées par SPDC paraît envisageable quoiqu'exigeante concernant les conditions expérimentales et la réduction des sources de fluorescence.

5.3 Principaux résultats numériques en lien avec les expériences

Dans cette partie je pars de l'équation (5.8) et cherche à obtenir un ordre de grandeur du taux de paires de photons générées par SPDC dans des conditions expérimentales. Dans le cas plus général de l'équation 5.6, la fonction de Green est modulée par la distribution de champ de pompe à l'intérieur du cristal, ainsi que par la modification du rayonnement du dipole vers les détecteurs en différents points du cristal (en particulier dans une structure hybride). Les études préliminaires que nous avons menées indiquent que les variations du champ de pompe sont mineures au sein du cristal et restent en moyenne quasiment homogènes, y compris en présence d'une structure plasmonique proche. Nous choisissons donc dans la suite de ne prendre qu'un dipôle unique au centre du cristal comme émetteur, en accord avec l'équation 5.8.

La principale inconnue restante de l'équation 5.8 est le produit des intégrales de la fonction de Green au carré pour les photons signal et idler. Numériquement, ces fonctions sont déterminées en utilisant le rayonnement d'un dipôle placé en $\mathbf{r}$, ici $\mathbf{r}_{n_0}$, et en le propageant jusqu'aux détecteurs avant son intégration. La figure 5.17 représente le module au carré de la fonction de Green à 850 nm pour un dipôle aligné selon l'axe x et placé au centre d'un cristal de KTP, dans le cas (b) d'un cristal de KTP seul de 40 nm de rayon pour 50 nm d'épaisseur, (a) d'une structure hybride or-KTP et (c) d'une structure hybride aluminium-KTP. Les antennes en or font 150 nm de long pour 100 de large et 10 nm d'espacement de chaque côté par rapport au cristal, tandis que celles en aluminium font 190 nm de long, 100 nm de large et l'espacement fait aussi 10 nm de chaque côté. L'intégrale de la fonction de Green sur les détecteurs pour les 2 polarisations (cercle en pointillés rouge de 85 µm de rayon) vaut 0.0199 pour le KTP, 0.134 pour l'or-KTP et 0.118 pour l'aluminium-KTP. D'autres simulations montrent que le champ à ω_p est en moyenne 1.5 fois plus important dans le cristal avec des antennes en or par rapport à l'hybride avec l'aluminium. Dans la suite, nous restreignons donc l'étude à l'or pour trouver la meilleure efficacité possible.

À partir de la structure hybride en or utilisée ci-avant, nous souhaitons optimiser le nombre de corrélations en fonction des paramètres géométrique de la structure. Pour commencer, les mêmes antennes sont utilisées, le cristal fait toujours 50 nm d'épaisseur (le double par rapport aux simulations en SHG), seul l'espacement entre les antennes et le cristal de chaque côté (ou "gap") varie par rapport aux simulations de la figure 5.17.

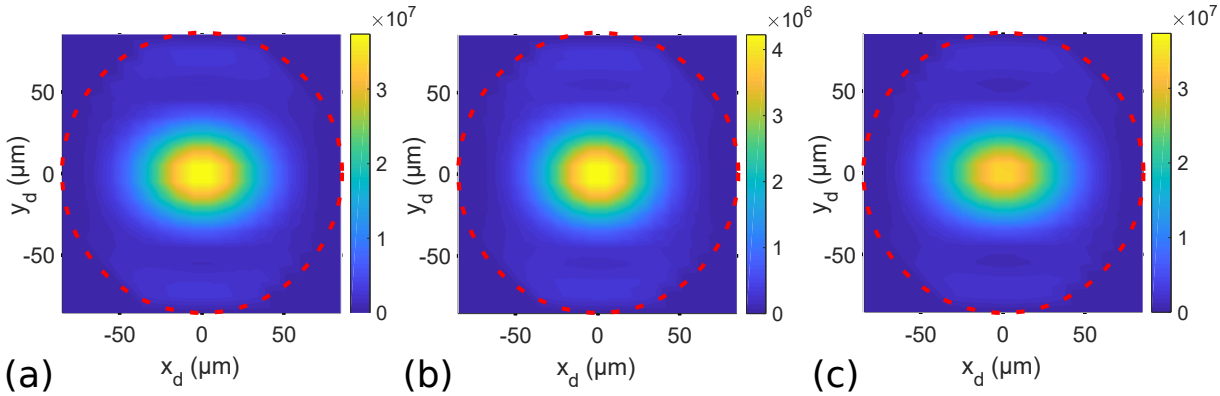


FIGURE 5.17 – Module de la fonction de Green au carré à 850 nm pour un dipôle selon l'axe x, situé au centre d'un cristal de KTP pour (b) un cristal seul, (a) un hybride or-KTP et (c) un hybride aluminium-KTP. Le détecteur est représenté par le cercle rouge en pointillés.

Pour 100 µW d'excitation à 425 nm, avec le signal et l'idler tous deux à 850 nm, le résultat est représenté sur la figure 5.18 avec le nombre de corrélations par seconde en vert et le carré de $\int_S |G|^2 \mathrm{d}\S$ (sans unité) en bleu. Les deux quantités augmentent de la même façon lorsque le gap diminue, ce qui confirme que le champ d'excitation est peu modifié par la diminution du gap puisque l'or ne présente pas de résonance à 425 nm.

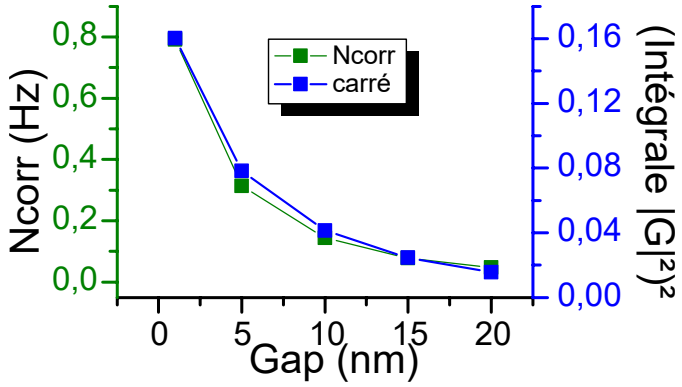


FIGURE 5.18 – Évolution du nombre de corrélations par seconde (en vert) ainsi que du carré de l'intégrale de $|G|^2$ sur le détecteur (en bleu) en fonction de l'espacement de chaque côté du cristal par rapport aux antennes (échelles différentes). Ces deux quantités suivent quasiment la même évolution.

L'étape suivante consiste à conserver ce gap très resserré de 1 nm de chaque côté du cristal et à faire évoluer le diamètre du cristal, à épaisseur constante fixée à 50 nm. Le raisonnement a priori est simple : plus le cristal est gros, plus sa réponse non-linéaire sera importante et meilleur sera le nombre de corrélations. Les résultats sont présentés sur le graphe de la figure 5.19, avec en vert des cristaux simulés individuellement et en rouge les mêmes cristaux entourés d'antennes d'or. D'après les formules, on pourrait s'attendre à ce que la SPDC soit proportionnelle à V^2 et que $\mathcal{N}_{corr}$ varie comme R^4 (voir la courbe en pointillés vert), l'épaisseur étant constante. Clairement, il n'en est rien : le cristal seul est plus proche d'une évolution en R^7 et la structure hybride varie proportionnellement à R. Ce comportement contre-intuitif mérite de s'y pencher en étudiant d'abord le comportement du cristal seul, puis celui de l'hybride.

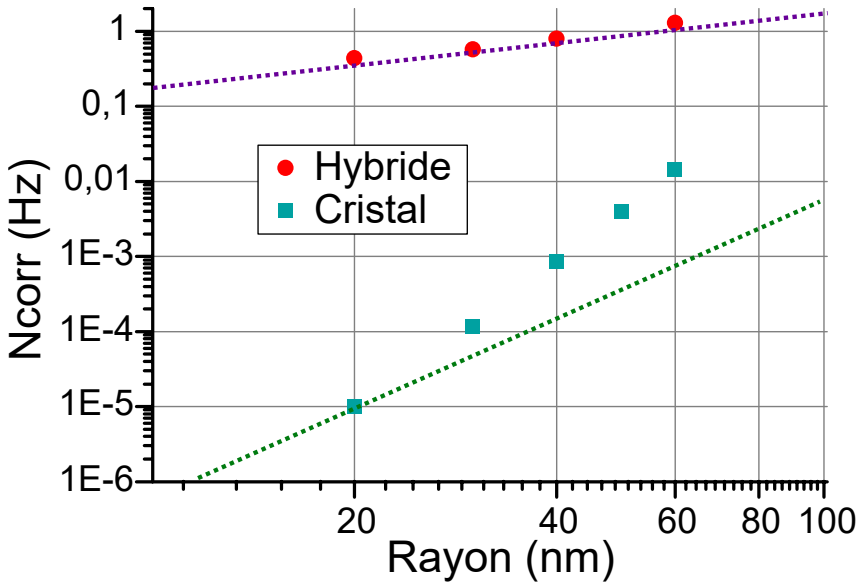


FIGURE 5.19 – Évolution de $\mathcal{N}_{corr}$ pour des structures hybrides or-KTP (en rouge) ou des cristaux seuls (en vert) en fonction de la taille des cristaux en échelle logarithmique. La ligne pointillée violette matérialise une évolution linéaire avec le rayon du cristal, tandis que la ligne pointillée verte indique une évolution en R^4.

Pour expliquer le fait que la pente soit plus forte qu'une évolution en R^4 pour le cristal seul, nous avons calculé l'intégrale du module carré de la fonction de Green à 850 nm et de nouveau le carré de l'ensemble pour plusieurs tailles. On obtient ainsi un facteur de 2.1 entre le carré de l'intégrale pour un rayon de 60 nm et celui pour un rayon de 20 nm. De plus, l'intégrale du champ d'excitation sur le volume du cristal indique une exaltation du champ à ω_p d'un facteur 1.9. Lorsque ces deux facteurs sont mis ensemble et élevés à la bonne puissance dans l'équation 5.6, cela donne un facteur 16 sur le nombre de paires par seconde. Autrement dit, l'augmentation du nombre de corrélations à 60 nm de rayon est en partie due à des effets linéaires, ce qui combinés à l'évolution en R^4 due à l'évolution en V^2 (à épaisseur constante) donne bien le nombre de corrélations observé par les simulations. En somme, l'évolution de l'intégrale de la fonction de Green et du champ de pompe ne peut plus être négligée à ce stade.

Pour les structures hybrides, la dépendance quasiment linéaire en R observée vers 20 nm de rayon est à rapprocher de l'effet d'exaltation des antennes, lequel est d'autant plus important que le matériau non-linéaire est proche d'une antenne. En effet, plus le cristal est petit, plus il est sensible au champ proche créé par les antennes. L'exaltation linéaire du champ due aux antennes plasmoniques compense alors largement la perte de volume du cristal. Une telle structure rend robuste la réponse non-linéaire du matériau diélectrique en son contact, même en cas de perte de volume.

La dernière observation marquante, qui découle des deux précédentes lois d'échelle, est le facteur d'exaltation de plus de 10000 en SPDC entre le cristal seul et la structure hybride pour un rayon de 20 nm. Ajouter une antenne plasmonique améliore donc considérablement son rendement non-linéaire ; cependant, cet avantage s'amenuise rapidement lorsque la taille du cristal augmente.

Le nombre de corrélation maximal quant à lui est de 0.8 paires générées par seconde. Moyennant un temps de pose suffisant lors des expériences, ce taux de production est a priori déjà suffisant pour obtenir un bon rapport signal/bruit dans les expériences précédentes ! Les lois d'échelle observées incitent encore à un certain optimisme pour des structures plus grandes. Ce taux est aussi à comparer avec le taux de 0.14 corrélations par seconde pour la situation de la figure 5.17(a) pour laquelle seul le gap diffère : pour observer la SPDC expérimentalement avec ce type de structure, il faudra donc être particulièrement rigoureux quant à la nanofabrication.

Penchons-nous enfin sur l'efficacité non-linéaire de la structure hybride étudiée dans la figure 5.19 et donnant un nombre de corrélations de 1.3 paires par seconde. Bien que ce nombre paraisse faible, il est à rapprocher des paramètres d'excitation et du volume de matériau impliqué dans les phénomènes. L'efficacité d'une source non-linéaire en SPDC se mesure typiquement en paires par (s, mm^6, mW). Typiquement, une source basée sur une boucle de Sagnac (voir chapitre suivant notamment) possède une efficacité de 6×10^6 paires/s/mm^6/mW [140], tandis qu'une boîte quantique unique dans une cavité de Bragg présente 2×10^{24} paires/s/mm^6/mW. Dans notre cas, nous obtenons 1.3 paires par seconde avec 100 µW d'excitation (à 425 nm), le tout à partir d'une structure faisant grossièrement $(422*100*35)^2 \times 10^{-36}$ mm^6, ce qui donne au final 5.96×10^{24}, soit la source de paires de photons la plus brillante décrite à ce jour.

Conclusion

Les simulations effectuées, basées sur le modèle théorique développé dans notre équipe, ont abouti aux toutes premières prédictions (à l'échelle internationale) de l'efficacité de la SPDC générée dans des nanostructures hybrides. Nous avons ainsi pu montrer que des structures hybrides plasmoniques - KTP peuvent exalter la SPDC d'un cristal unique par un facteur 10000 grâce aux effets d'exaltation en champ proche et de rayonnement plus efficace de la lumière produite. La brillance de 6×10^{25} paires/s/mm^6/mW obtenue en SPDC, la plus importante rapportée à ce jour à ma connaissance, permet de générer 1.3 paires de photons par seconde dans la gamme de longueurs d'onde d'observation (850±4 nm d'incertitude) pour une puissance d'excitation de seulement 100 µW à 425 nm. Cependant, le taux de paires par seconde reste faible dans l'absolu(de l'ordre de l'unité) en raison du faible volume de la structure.

Ce nombre de paires est à comparer à la sensibilité atteinte avec le dispositif expérimental que j'ai mis en place pendant ma thèse, puisque celui-ci atteint un niveau de détection de paires parasites de 0.004 paires par seconde lors des observations de la figure 5.16, grâce au travail de longue haleine d'identification des sources de bruit et de fluorescence, ainsi qu'au travail sur le système de détection. En estimant l'efficacité totale de détection des voies d'acquisition simultanée à 0.25%, les 1.3 paires prédites deviennent 0.0033 paires détectées en moyenne par seconde. Autrement dit, en l'état actuel du dispositif expérimental, une telle observation est théoriquement possible ! Les pistes d'amélioration ne manquent pas également, notamment pour améliorer l'efficacité de détection ou en étudiant de nouveaux types de structures hybrides (cristal posé sur une antenne plasmonique par exemple). Il y a donc fort à parier qu'au terme de ces expériences et simulations et de leur analyse, l'aventure ne fait que commencer vers l'observation de SPDC par une nanostructure individuelle.

Acronymes utilisés

- KTP (*Kaliumtitanylphosphat*) : cristal de titanyl phosphate de potassium.
- SFG (*Sum Frequency Generation*) : génération de fréquence somme.
- SHG (*Second Harmonic Generation*) : génération de second harmonique.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique spontanée.

Chapitre 6

Utilisation de la SPDC : prise de décision avec des photons intriqués

L'objectif final de ma thèse était la détection et l'optimisation de la production de paires de photons produites par SPDC dans des nanostructures hybrides. Si cet objectif n'a pu être atteint pour les raisons évoquées dans le chapitre précédent, j'ai bénéficié d'une collaboration entre l'équipe Nano-Optique et Forces de l'Institut Néel et l'Institut national des technologies de communication du Japon (NICT), portée du côté nippon par Makoto Naruse. L'objet d'étude de cette collaboration est l'implémentation de systèmes physiques photoniques pour étudier des situations décrites par la théorie des jeux, en lien avec des algorithmes d'intelligence artificielle de type apprentissage par renforcement. Dans ce cadre, j'ai conçu, installé et utilisé une source de photons intriqués basée sur la SPDC dans des macrocristaux avec la condition d'accord de phase (ou quasi-accord de phase) respectée, dans le but de résoudre des problèmes impliquant la prise de décision de plusieurs "joueurs" confrontés à un choix commun de "machines". Cette expérience peut ainsi être considérée comme une application ultérieure possible de la production de paires de photons à l'échelle nanométrique. Après une brève introduction sur la théorie des jeux et le problème que l'on se propose d'étudier, je présente le montage expérimental de la source de paires de photons intriqués, puis les résultats expérimentaux principaux qui ont abouti à la rédaction d'un article en cours de révision, plusieurs autres étant également en préparation.

6.1 Introduction à la théorie des jeux et situation considérée

Le travail présenté dans ce chapitre est très éloigné du cœur de ma thèse ; à cette occasion, je me suis familiarisé avec de nouvelles problématiques et enjeux pour des applications potentiellement larges, tout en approfondissant les débouchés possibles des expériences de SPDC à l'échelle nanométrique quant à l'optique quantique et la production de paires de photons intriqués en polarisation. Pour commencer, je présente dans cette partie le cadre de ce travail, à savoir la théorie des jeux et le cas particulier qui m'a intéressé, en renvoyant le lecteur vers des références utiles pour approfondir le sujet.

6.1.1 Théorie des jeux et prise de décision

Le monde moderne est aujourd'hui confronté à une explosion de l'information de tout ordre et sous toutes les formes, qui pose de nombreux défis et autant de questions tant éthiques que techniques : (durée de) stockage, algorithmes de traitement, disponibilité, mise en réseau, contrôle par des agents tiers... Le volume d'informations disponibles est tel qu'il est désormais impossible de se passer de traitement informatique via des algorithmes autonomes plus ou moins sophistiqués ; à titre d'exemples, Youtube estime que 400h de vidéos sont ajoutées à chaque minute sur sa plate-forme en 2015 [1], tandis qu'IBM estime que 2.5 quintillions (2.5×10^{30}) d'octets sont générés dans le monde chaque jour en 2016 [2], et que 55.1% de la population mondiale a accès à Internet [3]. Pour gérer un tel flux de données et d'utilisateurs tout en minimisant les ressources nécessaires, les algorithmes doivent adopter des stratégies aussi efficaces que possible pour indexer, diriger et "digérer" au mieux l'information et les instructions des utilisateurs. Dans ce cadre, l'intelligence artificielle apparaît comme un outil approprié ; cette appellation désigne en effet tout algorithme capable d'effectuer des tâches qui n'ont pas été définies explicitement, mais résultent d'une adaptation progressive de l'agent aux données qui lui sont fournies et à l'évaluation qui en est faite. Dans le cas de vidéos téléversées sur une plateforme comme Youtube, de tels algorithmes sont indispensables pour filtrer efficacement et rapidement des contenus illégaux ou inappropriés à partir de fonctions de reconnaissance d'images pré-optimisés. Tout l'enjeu est donc de trouver les stratégies les plus rapides et efficaces pour mettre au point ces algorithmes et limiter autant que possible les erreurs de tout ordre.

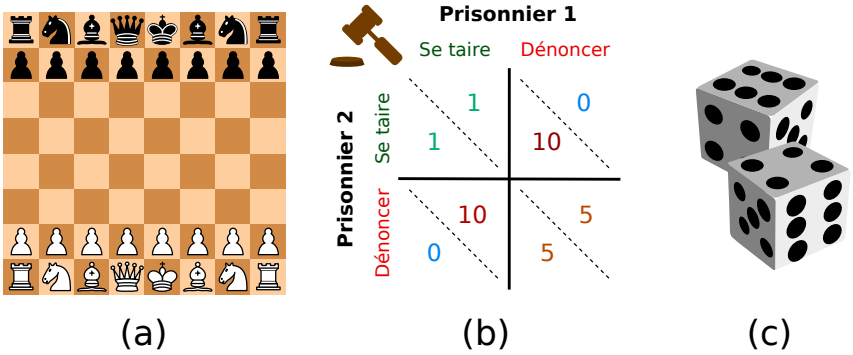


FIGURE 6.1 – Exemples courants traités par la théorie des jeux : (a) les échecs, un exemple de jeu à somme nulle ; (b) le dilemme du prisonnier, jeu à somme non nulle, dont la matrice des paiements est représentée avec les années de prison à effectuer par chacun ; (c) les dés, jeu reposant sur une statistique de probabilités et correspondant à un processus de décision markovien.

Pour répondre à ces défis, la théorie des jeux est une approche théorique intéressante pour l'élaboration de ces algorithmes. Initiée notamment par les travaux de Zermelo [161], Borel [162], puis von Neumann et Morgenstern [163, 164] qui l'établit au rang de discipline mathématique, elle étudie le comportement (ou "stratégie") d'agents (ou "joueurs") mis dans une situation donnée appelée "jeu", laquelle est ou n'est pas connue des joueurs.

1. Discours de Susan Wojcicki à VidCon : https ://www.youtube.com/watch?v=5UVOK4SdVno .
2. Rapport '10 Key Marketing Trends for 2017 and Ideas for Exceeding Customer Expectations' d'IBM.
3. D'après le site internetworldstats.com, données du 30/06/18.

La théorie s'est penchée sur des jeux dits à "somme nulle" pour lesquels le gain d'un joueur est égal à l'opposé de la perte de l'autre joueur (une situation neutre n'apportant aucun avantage), comme par exemple le jeu d'échecs ou le tournoi de joutes ; d'autres situations ont été considérées pour des jeux dits à "somme non nulle", pour lesquelles les gains et les pertes ne sont pas nécessairement équilibrées. L'exemple typique de ces situations est le dilemme du prisonnier formalisé par A. Tucker en 1950, dont les règles sont présentées sur la figure 6.1(b) et ci-après : deux personnes sont interpellées après un forfait qu'ils ont vraisemblablement commis, mais pour lesquels il n'existe pas de preuve pour la responsabilité de chacun. Il leur est proposé soit de dénoncer l'autre personne comme auteur des faits, soit de garder le silence, sachant que si les deux prisonniers se dénoncent, ils écopent d'une peine lourde (par exemple 5 ans de prison), si un seul prisonnier est dénoncé il écope d'une peine très lourde (10 ans) tandis que l'autre est relâché libre, et enfin si les deux gardent le silence ils n'écopent que d'une faible peine par manque de preuves (1 an). Cet exemple illustre notamment les problèmes qui émergent avec la compétition entre deux joueurs : si chacun décide de suivre une stratégie individuelle rationnelle, la décision logique est de dénoncer l'autre, alors que la décision optimale est de garder tous deux le silence. Je reviendrai sur cette situation dans la partie 6.1.3.

Cependant, la plupart des situations rencontrées dans la vie courante ne sont pas modélisables de la sorte ; typiquement, les joueurs connaissent les conséquences de chaque configuration dans le cas du jeu d'échecs ou du dilemme du prisonnier, tandis qu'un internaute ne peut anticiper le débit de données auquel il aura accès si tous les habitants de son immeuble accèdent au même moment à la même page internet que lui, pour suivre la retransmission de la finale d'un tournoi d'échecs par exemple. Un exemple plus simple est celui des jeux de dés de la figure 6.1 : même si la probabilité pour qu'un dé à 6 faces donne un nombre précis est connue, le résultat sera aléatoire à chaque lancement de dé et indépendant du lancer précédent. Ces deux exemples relèvent de la théorie des probabilités, en particulier de processus de décision markoviens : un joueur peut choisir n'importe quel nombre du dé, ou l'internaute n'importe quel serveur de diffusion, il est impossible pour eux d'effectuer une décision en connaissance de causes, bien que leur décision a *in fine* un effet sur leur résultat (le choix du nombre adéquat dans un cas, la qualité de la retransmission dans l'autre). Ce constat peut être fait dans de nombreux cas de figure liés à l'intelligence artificielle, par exemple avec un algorithme autonome de détection et d'études d'exoplanètes : s'il est impossible de savoir a priori si une étoile révélera des exoplanètes à partir des observations, le choix de l'étoile et la durée d'acquisition allouée ont effectivement une influence sur le résultat final (observation confirmée ou non).

Dans le cadre de la collaboration avec Makoto Naruse, nous nous sommes proposés d'étudier plus particulièrement des situations qui relèvent de telles situations incertaines, probabilistes, avec le but de déterminer le plus efficacement possible la meilleure stratégie à adopter pour maximiser le gain dans une situation donnée.

6.1.2 Le bandit-manchot à 1 joueur et n bras

De nombreuses situations de la vie courante se résument à effectuer un choix entre plusieurs possibilités, sans certitude quant au résultat : quelle route suivre pour arriver le plus rapidement possible au travail ? quel cadeau fera le plus plaisir à mon enfant ? quelle étoile possède au moins une exoplanète susceptible d'accueillir la vie ?

La méthode intuitive consiste à essayer plusieurs choix, plusieurs fois si besoin, puis à sélectionner la meilleure option d'après cette expérience acquise. Cependant, il est nécessaire de continuer d'essayer d'autres choix au cas où la situation évolue, ou du moins de recueillir des informations sur les autres choix : des travaux sur la route principale obligeront de toute façon à changer d'itinéraire, tandis qu'une boîte de pâte à modeler ne produira pas l'effet escompté lors du dixième Noël du fils aîné (alors qu'il l'avait beaucoup appréciée lors de son quatrième).

Pour apporter des stratégies efficaces dans ces situations, le problème dit du bandit-manchot à plusieurs bras permet de modéliser simplement le choix à effectuer entre plusieurs options sans certitude sur le résultat. D'abord décrit par Robbins dans un cadre médical [165], son principe est représenté sur la figure 6.2 dans le cas de 1 joueur et 4 choix, et peut être décrit par l'exemple du casino : un joueur s'intéresse aux machines à sous (ou bandit-manchot) dans un casino, et se demande quelle machine sélectionner le plus souvent afin de maximiser ses gains parmi les 4 disponibles. Chaque machine possède une probabilité propre P_i d'octroyer un résultat positif (ou "récompense"), laquelle n'est pas connue du joueur. Pour le joueur, le but est donc de trouver le plus rapidement possible la machine la plus rentable et de l'utiliser autant que possible, dans le cas de figure la machine **D**. Pour modéliser encore plus fidèlement des situations réelles, le nombre de machines peut être arbitrairement grand, et les probabilités de récompense des machines peuvent aussi être modifiées au cours du temps : dans ce cas, le joueur doit continuer à essayer d'autres machines de temps en temps, afin de ne pas rester piégé par une machine qui semble être la plus rentable... alors que le jackpot allait être obtenu avec la machine suivante. Dans l'exemple, un joueur qui n'essaie que les trois premières machines sélectionnera alors seulement la machine **A** relativement plus rentable, alors que la dernière machine **D** est en fait la meilleure ; en outre, s'il n'effectue pas suffisamment de tentatives sur chaque machine, sa conclusion peut être biaisée et une machine a priori rentable peut se révéler médiocre au final.

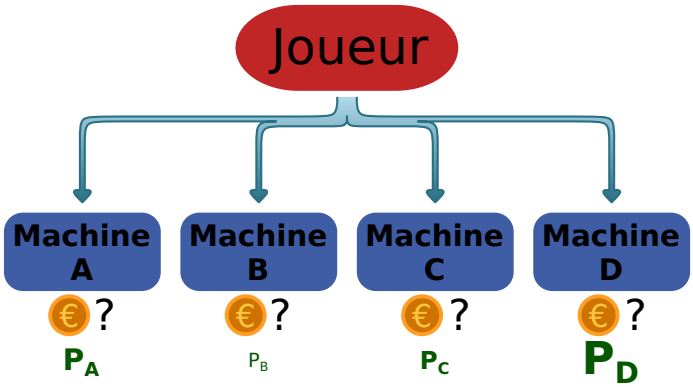


FIGURE 6.2 – Principe du problème du bandit-manchot illustré pour 1 joueur et 4 machines. Le joueur a le choix entre 4 machines a priori identiques, pouvant donner une récompense identique mais avec une probabilité P_i propre à chaque machine. Dans le cas de figure, la machine **D** possède la plus grande probabilité de récompense, et est donc la plus rentable.

Conceptuellement voisine de l'approche Monte-Carlo [166], cette modélisation met en évidence le dilemme célèbre de l'exploration et de l'exploitation. En effet, un joueur qui change constamment de machine aura peu de chances d'avoir un gain maximal,

sauf dans le cas particulier de probabilités identiques entre les machines, tandis qu'un joueur qui reste devant la première machine venue risque de passer à côté d'une autre machine plus rentable. De nombreuses stratégies ont été proposées et testées [167, 168], parmi lesquelles : alterner phase d'exploration et d'exploitation avec des probabilités complémentaires ("ε-greedy" [167, 169]), choisir les machines selon une loi de probabilité de type "softmax" [4] [169] selon les résultats accumulés, ou encore s'inspirer de la technique d'exploration adaptative d'un myxomycète (*Physarum polycephalum*) selon le principe du tir à la corde ou "tug-of-war" [170, 171] que l'on peut résumer ainsi : si une machine donne une récompense, la probabilité de la choisir au tirage suivant sera plus importante qu'auparavant au détriment des autres, tandis que l'absence de récompense entraîne l'effet inverse (probabilité moindre pour cette machine, supérieure pour toutes les autres). Ces algorithmes reposent tous sur des mécanismes probabilistes pour résoudre le dilemme exploration / exploitation, lesquels sont ensuite implémentés au moyen de générateurs de nombres pseudo-aléatoires dans des ordinateurs. Aucun algorithme ne semble cependant présenter d'avantage décisif par rapport aux autres dans le cas général à n machines à l'heure actuelle, puisque leur efficacité dépend notamment des paramètres des expériences (différences entre les probabilités de récompense, nombre de machines...).

6.1.3 Joueur 2 a rejoint la partie

La situation du bandit-manchot à n bras présentée dans la partie précédente correspond à un acteur seul face à son environnement, dont les décisions sont liées aux résultats par des lois probabilistes. Dans de nombreux cas, l'acteur n'est toutefois pas seul dans son environnement, et les décisions des autres acteurs peuvent elles aussi influencer les résultats [172, 173]. Les exemples de la vie courante sont eux aussi nombreux : sélection du serveur réseau pour une requête donnée, choix de l'itinéraire routier a priori lors d'un week-end de chassé-croisé estival [174], ou encore choix du réseau sans-fil à accéder dans un quartier bondé [175]. De nouvelles problématiques individuelles et collectives apparaissent alors, que le problème du bandit-manchot à 1 joueur n'a pas mis en évidence [172].

Pour étudier ces nouvelles problématiques, reprenons d'abord l'exemple du dilemme du prisonnier illustré de nouveau sur la figure 6.3(a). Du point de vue individuel, la meilleure situation est celle où un prisonnier dénonce l'autre, tandis que l'autre se tait : celui qui dénonce en ressort alors libre, tandis que l'autre subit une lourde peine. En revanche, du point de vue collectif, la situation la moins défavorable est celle où les deux personnes gardent le silence, entraînant des peines relativement très légères.

On constate ici une tension entre l'intérêt individuel et l'intérêt collectif : du point de vue de l'individu, dénoncer est toujours plus avantageux que se taire quelque soit le choix de l'autre. Si les deux prisonniers se mettent initialement d'accord pour se taire, il est dans l'intérêt de chacun de trahir l'autre pour espérer ressortir libre du procès, et non écoper d'une peine même légère ; en revanche, si chaque prisonnier part du principe que l'autre va le trahir, il est dans son intérêt de trahir l'autre également, sans quoi sa peine pourrait s'alourdir. La situation présente donc un point d'équilibre pour lequel les deux prisonniers se dénoncent mutuellement, même si cet équilibre n'est pas le plus favorable a priori : ce point est appelé **équilibre de Nash** [176, 177].

4. La fonction mathématique softmax représente une loi de probabilité $\sigma(\mathbf{z})$ pondérée à partir des données d'un vecteur $\mathbf{z}$, avec $\sigma(z_i) = e^{z_i} / \sum_j e^{z_j}$.

Dans le cas général, il s'agit de la meilleure situation possible pour l'individu étant données toutes les stratégies possibles de l'autre joueur et les conséquences que chaque cas implique ; il ne s'agit donc pas d'un équilibre optimal au sens du cas le plus favorable pour l'individu, mais d'un cas le moins défavorable pour chaque joueur connaissant tous les cas possibles.

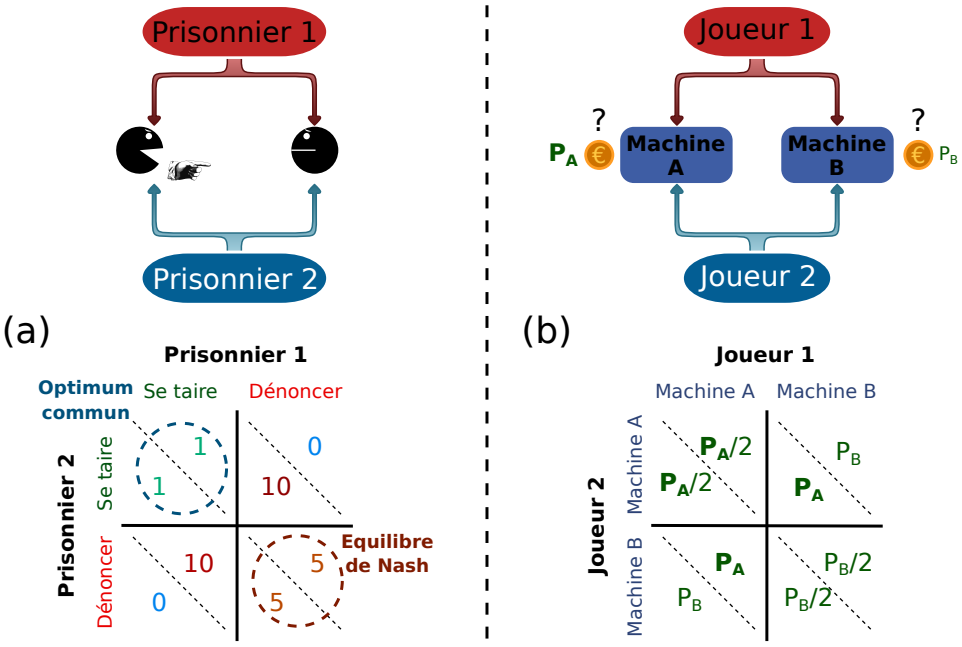


FIGURE 6.3 – (a) Dilemme du prisonnier et **gain** (en années de prison) en fonction des décisions des joueurs. Quelque soit la décision de l'autre prisonnier, dénoncer est la décision qui implique le moins d'années de prison pour lui-même... mais implique un point d'équilibre de Nash en rouge non optimal pour les deux personnes, celui-ci étant indiqué en bleu. (b) Principe du bandit-manchot à 2 joueurs, avec **l'espérance de gain** pour chaque tirage et chaque joueur en fonction des décisions simultanées pour une récompense unité. Le choix de la machine la plus rentable n'est un équilibre de Nash que dans le cas où $P_A/2 > P_B$.

Revenons maintenant au problème du bandit-manchot et appliquons le à 2 joueurs, une situation aussi appelée bandit-manchot compétitif dans le cas général à plus de 1 joueur [178], et restreignons-nous à 2 bras (ou machines) comme dans le cas de la figure 6.3(b) pour lequel la machine A possède une probabilité de récompense P_A plus grande que celle de la machine B P_B (inconnues des joueurs). Le tirage a ici lieu simultanément une fois la décision des deux joueurs prise pour le tirage en cours : il peut alors se produire des situations de conflit lors desquelles les deux joueurs sélectionnent la même machine pour un tirage donné, ce qui divise la récompense éventuelle obtenue entre les 2 joueurs, et diminue donc de moitié l'espérance de gain[5] pour ce tirage. Dans le cas du choix de machines différentes entre les joueurs, la situation est identique au cas à 1 joueur, la récompense éventuelle d'une machine étant attribuée au joueur l'ayant sélectionnée.

5. L'espérance de gain est ici définie comme la moyenne des gains pour chaque joueur sur un nombre de tirages identiques tendant vers l'infini. Dans le cas d'un joueur seul lançant un dé équilibré à 6 faces par exemple, si trouver le bon numéro rapporte une récompense unité pour le joueur et une récompense nulle sinon, l'espérance de gain à chaque tirage vaut 1/6.

Le dilemme apparaît alors rapidement : si les joueurs sélectionnent la même machine (rentable) tout le temps, la récompense accumulée obtenue par chacun est potentiellement plus faible que celle obtenue en jouant seul la machine moins rentable, dans le cas où $P_A/2 < P_B$...

Ce problème a fait l'objet de plusieurs études [178–181] pour déterminer les meilleures stratégies possibles. De façon générale, l'équilibre de Nash qui apparaît est le cas où les deux joueurs sélectionnent systématiquement la machine la plus rentable, puisque si l'autre sélectionne l'autre machine, l'espérance de gain est la plus importante. Cependant, la meilleure stratégie commune possible consiste à ce que les deux joueurs choisissent à tour de rôle les deux machines, en ne sélectionnant jamais la même machine simultanément, tandis que la stratégie égoïste "toujours sélectionner la machine la plus rentable en espérant que l'autre joueur ne la sélectionne jamais" ne rapporte davantage dans l'absolu que si l'autre joueur se sacrifie et sélectionne systématiquement l'autre machine moins performante.

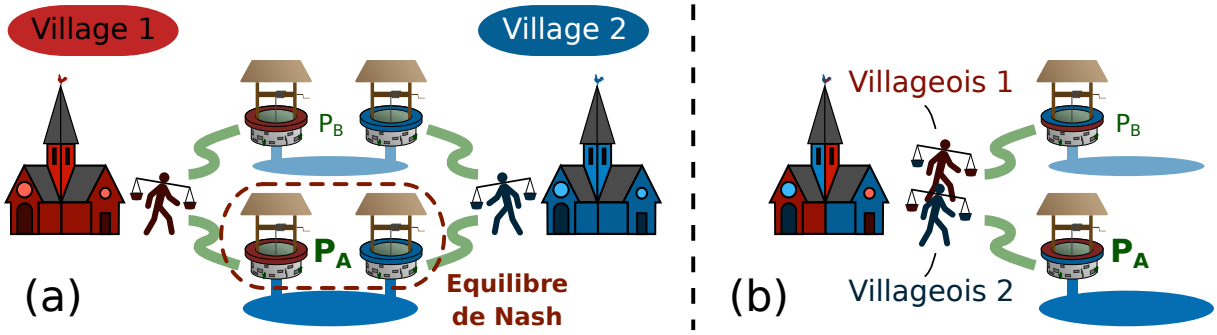


FIGURE 6.4 – Autre représentation du problème du bandit-manchot à 2 joueurs et 2 choix avec des villageois devant chercher de l'eau à des puits à capacité fixe et parfois vides, mettant en évidence les aspects sociaux du problème. (a) Situation de compétition entre 2 villages, présentant un équilibre de Nash non optimal. (b) Situation de coopération au sein d'un même village, permettant l'optimisation de la collecte de la ressource. [crédit image pour le village : Manassas, Wikimedia Commons]

On peut représenter cette situation par un autre exemple concret illustré sur la figure 6.4 : chaque matin à heure fixe, 2 personnes de deux villages différents vont chercher de l'eau et ont pour cela le choix entre 2 puits lointains, reliés à 2 nappes phréatiques différentes A et B, qui ont ou n'ont pas d'eau à offrir chaque jour selon des probabilités de respectivement P_A et P_B inconnues des villageois. Les puits étant éloignés entre eux, un seul puits peut être choisi chaque jour par une personne donnée. Si les villageois choisissent des puits reliés à une même nappe phréatique, la quantité d'eau qu'ils obtiendront éventuellement sera divisée en deux, tandis que l'absence d'eau au puits choisi pénalise les deux personnes.

Cet exemple fait apparaître plus clairement des considérations sociales : la situation ne sera pas la même si les villageois communiquent entre eux ou non (stratégies coordonnées ou individuelles), ou s'ils décident de mutualiser la quantité d'eau qu'ils récupèrent (situation coopérative) ou la gardent pour eux seuls (situation compétitive). Dans le cas coopératif de la figure 6.4(b), l'équilibre de Nash correspond au choix répété d'un puits par chaque villageois, étant donné que les deux puits ne sont pas reliés à la même nappe,

tandis que le cas compétitif de la figure 6.4(a) se résume pour les deux personnes au choix du puits le plus fréquemment rempli. La discussion des stratégies à adopter est donc indissociable du contexte "social" de la situation, selon si l'objectif est de maximiser le gain individuel ou collectif.

6.1.4 Études précédentes et réalisation photonique

Pour faciliter l'étude des stratégies possibles pour le problème du bandit manchot à 1 ou plusieurs joueurs, l'idéal est de disposer de systèmes sur lesquels chaque stratégie peut être implémentée. La méthode traditionnellement utilisée consiste à simuler une telle situation par ordinateur [182], intégrer l'algorithme de la stratégie dans le programme et observer l'évolution et les résultats, en somme utiliser une méthode de type Monte-Carlo y compris dans le cas de plusieurs joueurs (par exemple [183]). Des méthodes plus récentes, regroupées sous le terme de systèmes cyber-physiques [184], visent à associer des mesures de quantités physiques (durée, énergie, distance) à des décisions dont la logique est simulée par ordinateur et influence en retour les paramètres du système physique. On retrouve cette logique dans des systèmes très divers, de la chirurgie assistée par ordinateur aux voitures autonomes. Ce principe est cependant employé pour des applications particulières d'un problème, et non pour l'étude générale d'une famille de problèmes.

Dans ce cadre, d'autres systèmes ont été développés afin d'associer des phénomènes physiques à l'étude abstraite de stratégies de prises de décision, s'inscrivant ainsi à l'interface de la simulation numérique et des systèmes physiques asservis. Kim, Naruse et leurs collaborateurs ont ainsi implémenté le principe du tir à la corde en utilisant des interactions de champ proche avec des boîtes quantiques (ou quantum dots) [185, 186], démontrant la supériorité de cette stratégie par rapport à celle dite du softmax en comparant les résultats à des simulations numériques.

Du point de vue de l'étude réalisée pendant ma thèse, le problème du bandit-manchot a été implémenté pour la première fois avec des photons uniques en 2015 par Makoto Naruse et (déjà) l'équipe Nano-Optique et Forces de l'Institut Néel, en utilisant une source à photon unique basée sur des centres azote-lacune (NV) dans du diamant micrométrique [187]. Comme le montre la figure 6.5, la "décision" de choisir une machine plutôt qu'une autre est prise selon la détection d'un photon par un détecteur correspondant ; le "choix" du joueur est alors celui d'influer sur la probabilité pour le photon d'être détecté par un détecteur plutôt que l'autre, en tournant la polarisation du photon incidente, selon de nouveau le principe du tir à la corde. Ces travaux ont ainsi utilisé la nature quantique probabiliste des photons uniques, en particulier du degré de liberté de la polarisation, pour obtenir une source de choix purement aléatoires et ainsi reproduire différentes stratégies dans le cadre d'un bandit-manchot à 1 joueur et 2 bras, puis 4 bras [188] avec des cubes séparateurs en polarisation supplémentaires et un algorithme hiérarchique.

En revanche, aucune étude n'a été faite sur la réalisation du problème du bandit-manchot à plusieurs joueurs à l'aide de systèmes photoniques. Comme discuté précédemment, cette situation présente des problématiques que ne possède pas le problème à 1 joueur, notamment la question du conflit et de la coopération dans un contexte probabiliste. Concernant ce dernier point, l'utilisation de 2 sources de photons uniques indépendantes ne permet que de générer 2 sources aléatoires elles aussi indépendantes ; de fait, dans ce cas, tout se passe comme si chaque joueur effectue un tir de dé avant de choisir la machine à sélectionner, en déterminant un seuil pour décider entre l'une ou l'autre

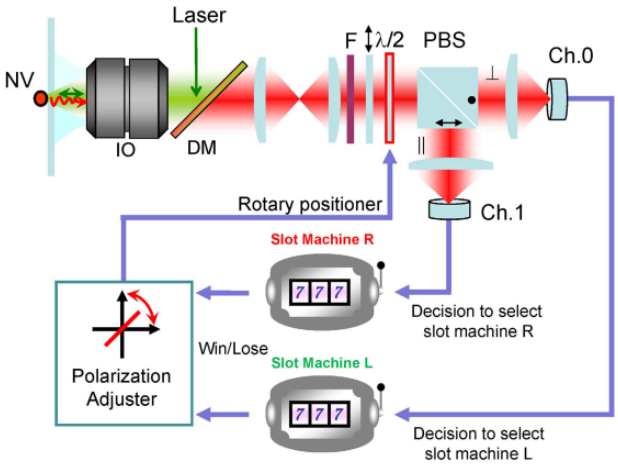


FIGURE 6.5 – Réalisation expérimentale du problème du bandit-manchot à 1 joueur et 2 choix à l'aide d'une source à photon unique, basée sur la fluorescence d'un centre NV dans un diamant micrométrique. La décision de sélectionner une machine ou une autre se fait via la détection d'un photon sur un détecteur (Ch.0) ou un autre (Ch.1), la probabilité de tels événements étant pondérée par la polarisation des photons. Les machines sont émulées sur ordinateur.

("je choisis la machine A si le nombre est inférieur ou égal à 4, la machine B sinon"). Le défi que nous nous proposons de relever est donc d'implémenter et utiliser un générateur aléatoire pour permettre de reproduire physiquement des stratégies de décision commune à 2 joueurs, en faisant pour cela appel à une propriété purement quantique : l'intrication.

6.1.5 Intrication quantique : une brève introduction

Je vais à présent donner un petit aperçu de l'intrication quantique, en revenant sur l'histoire de cette propriété, ses mécanismes fondamentaux, son importance pour la théorie quantique et son intérêt en tant que ressource pour la prise de décision en photonique. Le but n'est cependant pas d'être exhaustif et de couvrir tout le champ d'application des états intriqués ; je renvoie le lecteur intéressé notamment vers l'article [11].

6.1.5.1 Photon et état quantique

De façon générale, la mécanique quantique s'intéresse à la description des propriétés, ou degrés de liberté, de particules soumis à leur environnement. Pour ce faire, elle utilise une description de ces degrés de liberté considérés sous la forme d'état quantique, soumis à des opérateurs d'évolution qui incarnent l'influence de l'environnement de la particule sur ses propriétés : sa position, sa polarisation, sa quantité de mouvement, son énergie ou encore son spin... Pour la polarisation par exemple, l'état de polarisation d'un photon peut être décrit mathématiquement par un vecteur d'un espace de Hilbert à 2 dimensions généré par 2 vecteurs de base représentant un état de polarisation donné (horizontale/verticale, diagonale/anti-diagonale, circulaire gauche/circulaire droite...). En utilisant le formalisme de Dirac, un tel état est décrit par une formule générale du type :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{a^2+b^2}}\left(ae^{i\phi_a}|H\rangle + be^{i\phi_b}|V\rangle\right) , \tag{6.1}$$

avec $|H\rangle$ et $|V\rangle$ les vecteurs générateurs des polarisations purement horizontale et verticale respectivement, a, b des nombres réels positifs et ϕ_a, ϕ_b des nombres compris entre 0 et 2π. Deux types de fonctions ou opérateurs peuvent être alors appliqués à ces états, soit linéaires, soit projectifs. Les opérateurs linéaires correspondent à des transformations unitaires (qui préservent la norme du vecteur) : dans le cas de la polarisation, il peut s'agir par exemple de la rotation d'une polarisation linéaire induite par une lame demi-onde. Les opérateurs projectifs eux ne conservent pas nécessairement la norme ; l'exemple typique pour la polarisation est le polariseur, ou encore le cube séparateur en polarisation ou PBS, dont l'effet est de séparer spatialement 2 composantes de la lumière incidente polarisées selon deux directions orthogonales. Ces actions correspondent à des "mesures" de l'état incident, puisqu'à partir des intensités relatives détectées selon les deux directions propres du PBS, il est possible de retrouver la valeur de $a/\sqrt{a^2+b^2}$ et $b/\sqrt{a^2+b^2}$, ce qui correspond bien à l'idée intuitive de "mesure".

Une propriété fascinante de ces états quantiques est l'aspect purement probabiliste de cette description. Prenons l'exemple d'un photon polarisé linéairement, envoyé vers un PBS dont les axes propres de polarisation sont à 45° par rapport à la polarisation du photon. Son état de polarisation est ici décrit par $|\Psi\rangle = 1/\sqrt{2}(|H\rangle + e^{i\phi}|V\rangle)$, avec les directions $|H\rangle$ et $|V\rangle$ définies par le PBS. En passant par le PBS, supposé sans perte par absorption, les deux polarisations sont séparées spatialement en deux modes distincts, lesquels sont envoyés vers leur détecteur (idéal) respectif qui effectue une mesure proportionnelle au module au carré de l'état $|\Phi\rangle$ incident. Dans le cas décrit ici, chaque détecteur aura alors une probabilité 1/2 de détecter le photon... sans que rien ne permette de prédire quel détecteur recevra effectivement le photon.

6.1.5.2 Paradoxe EPR et état intriqué

Cette description vient en porte-à-faux du courant de pensée scientifique du XIX^{è} siècle, qui est progressivement parvenu à décrire rigoureusement tous les phénomènes alors étudiés sans laisser de place au hasard. Face à ce constat, Einstein, Podolsky et Rosen (ainsi que Bohm ensuite) en déduisent que la théorie quantique est incomplète, puisqu'elle ne décrit pas de mécanisme ou de variable permettant de prédire de façon déterministe où le photon sera détecté. Ils publient alors en 1935 une expérience de pensée restée célèbre, appelée aujourd'hui paradoxe EPR [189], dont le raisonnement porte sur des états à 2 sous-systèmes, par exemple des photons, en étudiant deux variables non-commutatives que sont la position et la quantité de mouvement, lesquelles ont comme équivalent en polarisation les bases $\{|H\rangle, |V\rangle\}$ et $\{|D\rangle, |A\rangle\}$ (diagonal/antidiagonal). Le paradoxe soulevé se résume ainsi : la mécanique quantique prédit que deux particules ayant interagi à un moment peuvent présenter des propriétés "associées", si bien que la mesure d'une propriété sur une particule indique immédiatement le résultat attendu lors de la mesure de la propriété associée sur l'autre particule.

Prenons l'exemple des photons utilisé par Mermin puis Aspect sur une idée de Bell [190]. Certains phénomènes peuvent produire des paires de photons dont l'état de polarisation est défini de façon globale : la polarisation de chaque photon pris individuellement est alors aléatoire, mais les photons ont la même polarisation au sein d'une paire donnée. Un tel système à 2 photons peut être décrit par l'état :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|H\rangle|H\rangle + |V\rangle|V\rangle\right) \ . \tag{6.2}$$

Dans ce cas, quelque soit la base de mesure en polarisation $\{\theta, \theta + \pi/2\}, \theta \in [0, 2\pi[$, si celle-ci est la même pour les 2 photons, alors la mesure de la polarisation d'un photon indique avec une probabilité 1 la polarisation de l'autre photon. Les deux mesures peuvent être effectuées en des instants et des endroits arbitrairement distants, la propriété globale d'intrication déterminera systématiquement la corrélation entre les mesures effectuées sur chaque particule.

Ce type d'état est appelé intriqué, puisqu'il est impossible de décrire l'état de polarisation d'un photon sans décrire simultanément l'état de l'autre photon ; si tel était le cas, par exemple pour deux photons individuels indépendants, l'état quantique décrivant un tel système serait appelé factorisable, par exemple l'état $|D\rangle |D\rangle$: il n'y a alors corrélation parfaite des mesures entre les photons que dans le cas particulier d'une mesure dans la base $\{|D\rangle, |A\rangle\}$. Initialement pensée comme une faille dans l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique, cette expérience a été réalisée avec succès par Aspect dès 1981 [141, 191] et raffinée et étudiée dans divers cas de figure par la suite, apportant une confirmation éclatante de la justesse de la théorie quantique.

Dans le cadre de l'étude du problème du bandit-manchot compétitif, ce type d'états quantiques paraît idéal : chaque photon pris isolément donne un résultat aléatoire s'il est projeté selon n'importe quelle base de mesure en polarisation, mais cet aléatoire est commun à l'autre photon de la paire ! Il devient alors possible d'envisager des stratégies communes aléatoires ("je sélectionne aléatoirement une machine en sachant que l'autre joueur ne la sélectionnera pas"), un outil potentiellement très intéressant pour étudier les problèmes de prise de décision à plusieurs joueurs.

6.2 Montage expérimental avec une source de photons intriqués

On se propose de réaliser expérimentalement le problème du bandit-manchot simultané à 2 joueurs et 2 bras, en utilisant des paires de photons comme ressource. Le but de l'expérience est de mettre en évidence des avantages ou différences entre l'utilisation d'une ressource intrinsèquement quantique (des paires de photons intriqués en polarisation) et une ressource classique (des paires de photons polarisés linéairement), en se basant sur des stratégies pré-établies basées sur le tir à la corde ou Tug-of-War. Dans cette partie je présente la source de photons réalisée capable de fournir les deux types de ressources, l'implémentation expérimentale de la situation du bandit-manchot à 2 joueurs et 2 bras, ainsi que la combinaison de celle-ci avec le montage de détection développé précédemment pour les expériences de SPDC sur des nanostructures individuelles.

6.2.1 Génération de paires de photons intriqués avec une source macroscopique

Le montage expérimental envisagé doit pouvoir générer des paires de photons intriqués (par exemple dans un état $1/\sqrt{2}\,(|HH\rangle + |VV\rangle)$ pour une intrication en polarisation), ou bien des paires de photons "classiques" c'est-à-dire dans un état quantique factorisable (par exemple $|HH\rangle$). Puisqu'il est possible de projeter un état intriqué vers un état factorisable, le but principal est de fabriquer une source de paires de photons intriqués,

à partir de laquelle des paires de photons polarisés "classiques" peuvent être générées si besoin.

La problématique suivante concerne le degré de liberté sur lequel l'intrication opère. En effet, si le premier état intriqué de type EPR a été obtenu en utilisant la polarisation de paires de photons [141, 191], d'autres expériences ultérieures ont montré l'existence de cette intrication par une violation des inégalités de Bell [190, 192][6] en utilisant la position et l'impulsion [193], l'énergie et le temps [194], ou encore le spin (1/2) pour le cas de centres azote-lacune dans des nanodiamants [195]. Puisque la plateforme expérimentale développée dans l'équipe possède déjà des détecteurs photosensibles et un dispositif de détection compatible avec des mesures de coïncidences en polarisation, le choix a été celui de l'intrication en polarisation avec des photons.

Plusieurs architectures sont possibles pour la source proprement dite : cascade atomique [141], intersection des cônes d'émission de SPDC de type II [10], mélange à 4 ondes dans une fibre optique [196], ou encore cascade biexcitonique dans des quantum dots semi-conducteurs [43, 44] pouvant générer des paires indiscernables [46]. Yannick Sonnefraud, ancien membre de l'équipe Nano-Optique et Forces, a lancé un projet de recherche impliquant notamment une source de photons intriqués, pour laquelle le matériel avait déjà été acheté ; cette source est basée sur une idée originale de Fedrizzi *et al* [139] avec un design compact et constituant une source compacte et brillante de paires de photons intriqués dans le domaine du visible / proche infrarouge. Yannick n'ayant malheureusement pas eu le temps de mener le projet à son terme, nous avons réalisé la source qu'il comptait implémenter et de la rendre couplée à des fibres optiques et sur support mobile, afin que ce projet puisse bénéficier *in fine* à tout le laboratoire. Le schéma de conception est représenté sur la figure 6.6(a), tandis qu'une photo du montage réalisé est visible sur la figure 6.6(b).

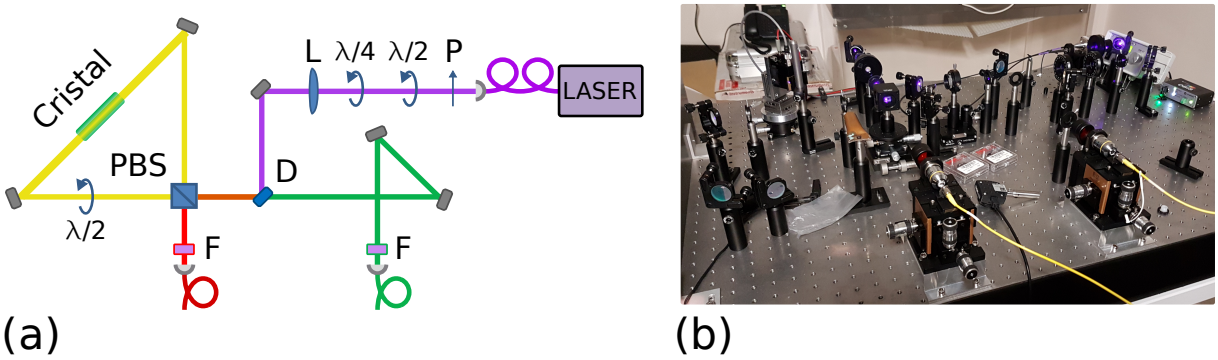


FIGURE 6.6 – (a) Schéma de la source de paires de photons intriqués et (b) photo du montage réalisé. P : polariseur ; $\lambda/2$ - $\lambda/4$: lame demi-onde - quart d'onde ; L : lentille convergente ; D : miroir dichroïque ; PBS : cube séparateur en polarisation ; F : filtre pour retirer le faisceau d'excitation avant les fibres.

6. Les inégalités de Bell fournissent une vérification de la validité de la théorie quantique telle que décrite par l'interprétation de Copenhague. Pour résumer l'idée, l'interprétation EPR de leur expérience de pensée est que la théorie quantique est incomplète et qu'il manque des variables "cachées" permettant de décrire complètement les mesures ; si ce modèle à variables cachées est juste, des mesures expérimentales fournissent alors une quantité qui respecte une inégalité formulée par John Bell en 1964, tandis que le modèle existant prédit que la limite de l'inégalité est dépassée dans le cas de certains états intriqués, aussi appelés états EPR.

Le principe est de générer des paires de photons par SPDC de type II au sein d'un même cristal de KTP périodiquement polarisé (PPKTP) de 20 x 2 x 1 mm, grâce à deux faisceaux de pompe contra-propagatifs issus d'une même source laser continue et séparés en polarisation par un cube séparateur en polarisation ou PBS. Un dispositif Peltier associé à un contrôleur externe permet de contrôler la température au sein du cristal, laquelle influence la condition d'accord de phase et donc la longueur d'onde des photons produits. De façon générale, un état intriqué résulte de la superposition cohérente de plusieurs intégrales de chemin possibles pour une mesure donnée. Le principe du montage est ici de superposer 2 "chemins" possibles à 2 photons générés à partir d'un faisceau d'excitation scindé en 2 de façon cohérente. Pour comprendre le fonctionnement du montage, suivons pas à pas chaque chemin optique représenté sur la figure 6.7, en décrivant l'état quantique des photons impliqués à chaque étape avec le formalisme de Dirac usuel.

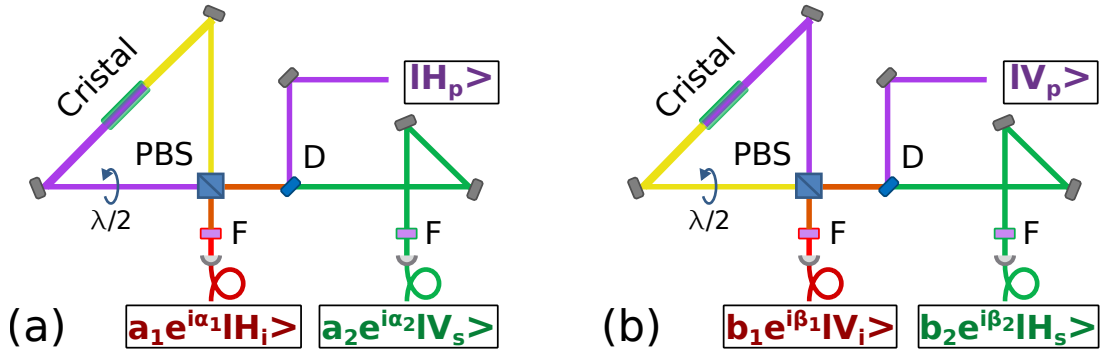


FIGURE 6.7 – Description de l'état quantique à 2 photons produit par le montage de la figure 6.6(a) en fonction des paramètres de déphasage et d'amplitude du faisceau d'excitation et des composants optiques. En ne sélectionnant que les états à 2 photons et en limitant la description à l'ordre 1 (pas de paires de photons provenant de 2 paires SPDC), l'état final est décrit par une somme cohérente des chemins (a) et (b) avec des paramètres ajustables d'amplitude et de phase relatives.

Le faisceau d'excitation primaire de la figure 6.6 passe d'abord par un polariseur Glan-Thompson, puis par deux lames demi-onde puis quart d'onde dont le but est de générer n'importe quel état de polarisation en sortie. Lorsqu'il arrive sur le PBS, l'état de polarisation des photons d'excitation ou de pompe est projeté selon deux états de polarisation linéaire orthogonaux $|H_p>$ et $|V_p>$, la polarisation horizontale étant transmise tandis que la verticale est réfléchie à 90°. Comme représenté sur la figure 6.7(a), l'état $|H_p>$ ainsi transmis subit d'abord une rotation de 90° avant d'être dirigé vers le cristal de PPKTP dont l'accord de phase est prévu pour générer une paire de photons de type $|V_s\rangle\,|H_i\rangle$ à partir d'un photon d'excitation $|V_p>$: ces deux photons sont appelés signal et idler, de la même façon que dans la description du chapitre 5. Les photons ainsi générés reviennent vers le PBS ; ils sont alors projetés et séparés selon leur polarisation, le photon s étant réfléchi tandis que le photon i est transmis. En tenant compte des différents déphasages et pertes optiques du montage réel, et en utilisant une notation simplifiée non normalisée avec $a \leq 1$, l'état final s'écrit pour ce chemin :

$$|H_p\rangle \Rightarrow a e^{i\phi_a}\,|V_s\rangle\,|H_i\rangle \quad . \tag{6.3}$$

D'autre part, comme indiqué sur la figure 6.7(b), le photon de pompe avec l'état $|V_p>$ réfléchi par le PBS est lui aussi dirigé vers le cristal non-linéaire et génère également une paire de photons de type $|V_s\rangle |H_i\rangle$. Ceux-là subissent ensuite une rotation de 90° par la même lame demi-onde que celle du chemin de la figure 6.7(a) et sont alors du type $|H_s\rangle |V_i\rangle$ avant d'arriver sur le PBS. Cette fois, le photon s est transmis alors que le photon i est réfléchi d'après leur état de polarisation ; en utilisant de nouveau une notation simplifiée non normalisée avec $b \leq 1$, l'état ainsi généré peut s'écrire pour ce chemin sous la forme :

$$|V_p\rangle \Rightarrow be^{i\phi_b} |H_s\rangle |V_i\rangle \ . \tag{6.4}$$

On constate ici que les photons s d'une part et les photons i d'autre part sont émis du même côté du PBS pour les deux chemins optiques (a) et (b) ; de fait, un photon s ou i observé résulte de la superposition des états produits par les deux chemins (a) et (b) possibles, dont l'amplitude et la phase relatives dépendent du montage ainsi que de l'amplitude et la phase relatives entre les deux composantes du faisceau d'excitation. Supposons que le faisceau d'excitation est suffisamment faible pour que la probabilité d'observer 2 paires simultanément en sortie de PBS soit négligeable par rapport à celle d'observer 1 paire à la fois. En posant A et B les amplitudes respectives des polarisations horizontale et verticale du faisceau d'excitation et Φ_A et Φ_B leurs phases, l'état final des photons signal et idler en sortie de PBS peut s'écrire :

$$\begin{aligned} |\Psi> &\propto Aae^{i(\Phi_A+\phi_a)} |V_s\rangle |H_i\rangle + Bbe^{i(\Phi_B+\phi_b)} |H_s\rangle |V_i\rangle \\ |\Psi> &\propto \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} |H_s\rangle |V_i\rangle + \gamma e^{i\phi} |V_s\rangle |H_i\rangle \end{aligned} \ , \tag{6.5}$$

où $\gamma \propto Aa/Bb$ et $\phi = \Phi_B - \Phi_A + \phi_b - \phi_a$. Je reviens sur la question de la normalisation de cet état dans la partie 6.2.3. On observe ici que l'état à 2 photons ainsi produit correspond à un état non factorisable et donc intriqué, que les paramètres du faisceau d'excitation permettent de paramétrer librement. En particulier, pour $\gamma = 1$ et $\phi = \pi$, cet état devient à une constante de normalisation et une phase globale près : $|\Psi >= |H_s\rangle |V_i\rangle - |V_s\rangle |H_i\rangle$, ce qui correspond à un état singlet qui s'exprime de la même façon quelque soit la base de mesure en polarisation adoptée. Cet état correspond ainsi parfaitement à un état intriqué tel qu'envisagé : pour toute base de mesure en polarisation utilisée, deux détecteurs placés après un PBS sur le chemin optique de chaque photon s ou i aura une probabilité 1/2 de détecter le photon, et une probabilité 1 de mesurer la polarisation orthogonale de celle mesurée avec la même base de mesure pour l'autre photon. De plus, si l'expérience à réaliser nécessite l'utilisation de paires de photons polarisés (dans un état factorisable), il suffit d'utiliser un faisceau d'excitation polarisé selon $|H_p>$ ou $|V_p>$: dans ce cas, l'état à deux photons généré sera du type $|H_s\rangle |V_i\rangle$ ou $|V_s\rangle |H_i\rangle$, dont l'expression varie en fonction de la base de mesure utilisée.

Du point de vue expérimental, le réglage des paramètres ϕ et γ de l'expression 6.5 se fait en tournant les axes des lames demi-onde et quart d'onde du faisceau d'excitation. Cependant, si les paramètres a et b peuvent être mesurés expérimentalement, ϕ_a et ϕ_b ne sont pas connus et dépendent de la longueur d'onde des photons s et i et des déphasages précisément induits par les différents éléments du montage (PBS, filtres, miroir dichroïque...). Je présente la technique finalement utilisée dans la partie 6.2.3.

6.2.2 Le bandit-manchot photonique

À partir des paires de photons ainsi générées, le but est maintenant d'implémenter une situation équivalente au problème du bandit-manchot à 2 joueurs et 2 choix en version photonique. Pour ce faire, revenons sur la version expérimentale imaginée et utilisée dans l'expérience du bandit-manchot à 1 joueur et 2 choix avec des photons uniques issus de centres NV [187]. Le fonctionnement est représenté sur la figure 6.8 : à partir d'une source de photons uniques polarisés linéairement, le joueur peut décider de tourner la direction de polarisation grâce à une lame demi-onde afin de privilégier le choix d'une machine par rapport à l'autre en fonction des résultats obtenus.

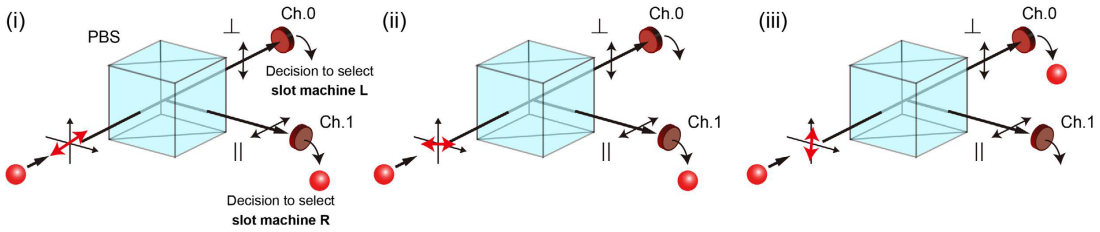


FIGURE 6.8 – Principe du bandit-manchot avec 1 photon polarisé linéairement. (i) Lorsqu'un photon arrive sur un PBS polarisé avec un angle de 45°, le photon a autant de chance d'être détecté par un détecteur (Ch.0) ou l'autre (Ch.1) : la détection d'un photon déclenchant le choix de sélectionner une machine (L) ou l'autre (R), cette situation correspond à un choix aléatoire équilibré. (ii) Si le photon est polarisé verticalement, il est systématiquement réfléchi, ce qui sélectionne en permanence la machine (R) ; de même (iii) si le photon est polarisé horizontalement pour la machine (L). Image issue de l'article [187].

Pour le cas à 2 joueurs et 2 choix, le même principe peut être utilisé : chaque joueur dispose de sa propre lame demi-onde (ou HW pour half-wave plate) pouvant agir sur un photon, dans le cas du montage présenté dans la partie 6.2.1 précédente un photon signal ou un photon idler. Pour fixer les notations, le joueur 1 dispose des photons s, tandis que le joueur 2 utilise les photons i. Les lames demi-onde sont disposées après les fibres, dans notre cas sur la table du montage expérimental utilisé pour les expériences sur particule unique des chapitres précédents. Le montage est représenté sur la figure 6.9 : les photons arrivent par des fibres monomodes à 808 nm et des coupleurs en réflexion (cercles blancs), puis passent par une lame demi-onde HW_j pilotée par le joueur correspondant, puis un monochromateur chargé de filtrer si besoin les photons parasites dûs aux imperfections du PBS de la source, avant d'être dirigés vers un PBS pour séparer spatialement deux polarisations orthogonales des photons incidents, dont les intensités sont ensuite mesurées par les mêmes photodiodes à avalanche que dans le chapitre 5.

Du point de vue des états de polarisation, les lames demi-onde fonctionnent en introduisant un déphasage de π entre la composante polarisée selon l'axe "rapide" du matériau utilisé et la composante selon l'axe "lent". Ainsi, pour un photon $|H\rangle$ polarisé linéairement selon l'axe horizontal et une lame demi-onde dont l'axe rapide est tournée d'un angle θ par rapport à celui-ci, l'état du photon après la lame s'écrit $\cos(2\theta)\,|H\rangle + sin(2\theta)\,|V\rangle$. Ce faisant, pour θ=22.5°, la polarisation résultante est à 45° par rapport à l'horizontale, aussi désignée par l'état $|D>$: en envoyant des photons polarisés linéairement à chaque joueur, on peut donc reproduire les expériences du bandit-manchot à 1 ou 2 joueurs selon le protocole utilisé précédemment avec les centres NV dans du diamant [187]. Implémenter la stratégie des joueurs consiste alors à utiliser un algorithme prenant en

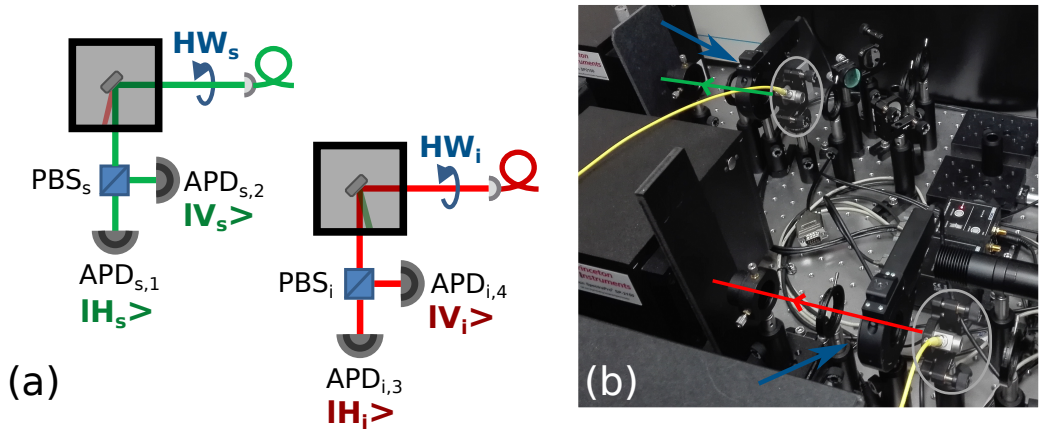


FIGURE 6.9 – (a) Schéma de l'implémentation des joueurs pour le problème du bandit-manchot à 2 joueurs et (b) adaptation du montage des chapitres précédents, avec notamment les mêmes détecteurs et monochromateurs. Les lames demi-onde indiquées indiquées par les flèches bleues sont montées sur des rotateurs mécaniques pilotables à distance. HW : lame demi-onde ; PBS : cube séparateur en polarisation ; APD : photodiode à avalanche.

compte les résultats passés pour chaque machine pour décider de l'angle de rotation de la lame demi-onde pour chaque joueur à chaque tirage.

L'autre partie importante des expériences de prise de décision concerne l'émulation des bandits-manchots eux-mêmes. Leur principe de fonctionnement est simple : à chaque machine est imposée une probabilité donnée de succès, c'est-à-dire d'attribuer une récompense de valeur prédéterminée chaque fois qu'elle est sélectionnée. Cela est réalisé en utilisant un générateur de nombres pseudo-aléatoires [7] compris entre 0 et 1 par l'ordinateur de contrôle, puis de vérifier si le nombre généré est inférieur ou égal à la probabilité de succès : si c'est le cas, la récompense est attribuée, sinon aucune récompense n'est donnée. Dans le cas à 2 joueurs, s'ils sélectionnent la même machine, l'éventuelle récompense est répartie en 2 parts égales entre les joueurs. La sélection par les joueurs d'une machine ou d'une autre est effectuée en accord avec la détection d'une paire de photon valide, que je discute dans la partie 6.2.3 suivante. Le contrôle des rotateurs des lames demi-onde, la génération de nombres pseudo-aléatoires, les récompenses, l'acquisition de données ainsi que le traitement de la détection des photons se font intégralement avec un programme codé avec le logiciel Labview, dont ma contribution principale est le programme de détection que je vais maintenant présenter.

6.2.3 Nouvelle technique de détection

Le système de détection que j'ai mis en place a déjà été présenté dans le chapitre 2. Pour rappel, il permet l'acquisition simultanée des signaux optiques arrivant sur 4 détecteurs APD, en utilisant le caractère impulsionnel de la source laser et le temps caractéristique très bref des phénomènes (cohérents) considérés. Cependant dans le cas de cette nouvelle expérience, si le phénomène de SPDC utilisé est toujours cohérent, la source laser employée est maintenant continue, empêchant la post-synchronisation des photons détectés avec un signal d'horloge.

7. Cette source de nombres pseudo-aléatoires n'est potentiellement pas idéale pour nos expériences, voir par exemple les critiques au chapitre 7 de [197].

Pour s'adapter à cette nouvelle situation, revenons au principe de ces expériences : la mesure en polarisation de paires de photons. Chaque paire produite par SPDC à partir du faisceau d'excitation est émise à un instant t_0 aléatoire mais commun aux deux photons signal et idler. Ces derniers suivent le chemin optique qui leur est prévu, constant d'une paire à l'autre, jusqu'à arriver aux détecteurs (APDs$_j$,APDi$_k$) après un délai reproductible $\Delta t_{\{s_j,i_k\}}$, aux incertitudes dues aux détecteurs et aux filtres près. Par conséquent, pour une paire de photons émis donnée, ceux-ci doivent arriver avec un intervalle fixe $\delta_{t_{j,k}} = \Delta t_{s_j} - \Delta t_{i_k}$ entre leurs détections, indépendamment du temps d'émission t_0. Le principe du nouveau système de détection est donc tout trouvé : en utilisant toujours le système permettant d'acquérir les signaux des 4 détecteurs dès qu'au moins un photon arrive sur l'un d'eux, on mesure l'intervalle temporel $\delta_{t_{j,k}}$ entre les éventuels photons détectés pour toutes les combinaisons de détecteurs (j, k), et seuls les photons mesurés simultanément dans l'intervalle prédéfini avec une marge d'incertitude d'environ 2 ns sont considérés en tant que paire de photons.

Pour valider cette technique de détection, les paires produites par la source de la partie 6.2.1 ont été directement utilisées et envoyées vers les détecteurs, en utilisant au préalable le résidu du faisceau d'excitation (fortement atténué) comme signal de référence pour l'alignement [8]. Les signaux mesurés avec le nouveau protocole d'acquisition sont présentés sur la figure 6.10 pour une excitation polarisée selon $|V\rangle$, avec les lames demi-onde des joueurs tournées aléatoirement afin d'obtenir des paires pour toutes les combinaisons de détecteurs possibles. On observe clairement que la majorité des paires détectées arrivent dans l'intervalle symbolisé par les lignes bleues et rouges sur les graphes en fonction du délai d'arrivée, les autres étant vraisemblablement des photons émis de paires différentes.

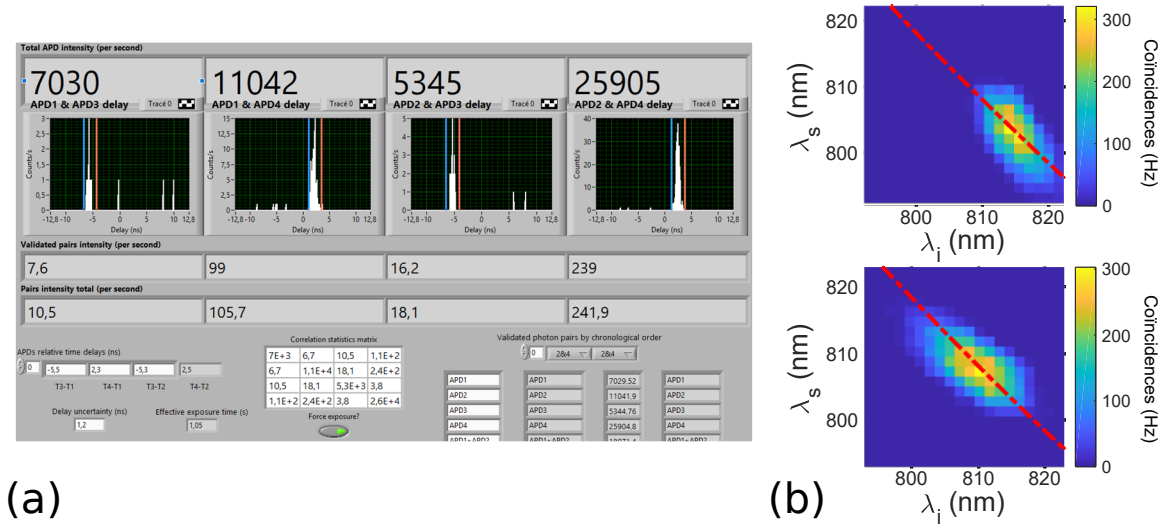


FIGURE 6.10 – (a) Interface Labview pour la détection des coïncidences, les intervalles de détection étant compris entre les lignes bleu et rouge de chaque graphe. (b) Spectre à 2 dimensions des coïncidences mesurées, pour une température de cristal de 40°C (en haut) et 22°C (en bas). La ligne rouge indique la relation de conservation de l'énergie.

8. L'injection de l'excitation à 404 nm n'étant pas du tout optimale avec avec les fibres monomodes à 808 nm, cette méthode ne permet que d'ajuster l'alignement du coupleur de sortie des fibres avec les détecteurs, et non l'injection des paires de photons dans les fibres ; une fois les premières paires de photons détectées, une autre optimisation est nécessaire en utilisant directement les photons issus de la source.

Une autre confirmation du fait que les paires de photons détectées proviennent bien de la SPDC s'obtient en analysant la longueur d'onde de chaque faisceau de photons émis, et ce pour plusieurs températures de cristal non-linéaire. En effet, la température influe sur l'accord de phase et permet ainsi de modifier la longueur d'onde des faisceaux signal et idler, tout en respectant la conservation de l'énergie $1/\lambda_p = 1/\lambda_s + 1/\lambda_i$. Les spectres pour les paires de photons mesurées représentés sur la figure 6.10(b) pour 22°C (en bas) et 40°C (en haut) confirment la conservation de l'énergie matérialisée par la ligne rouge, à l'incertitude des monochromateurs près, et la modification de la condition d'accord de phase en fonction de la température pour ajuster la longueur d'onde des photons.

Un élément doit être mentionné ici concernant les fibres monomodes utilisées. Contrairement aux fibres à maintien de polarisation, ces fibres sont susceptibles de faire varier la polarisation d'un faisceau incident, pouvant potentiellement rendre impossible des expériences basées sur la polarisation. Les fibres à maintien de polarisation introduisent toutefois un délai entre deux composantes orthogonales du faisceau incident, ce qui pour nos expériences rendraient les photons discernables et annihilerait toute intrication. Dans notre cas, les fibres se sont finalement comportées comme des lames demi-onde, ne faisant que tourner la polarisation des photons incident d'un certain angle fixe et reproductible (tant que les fibres ne sont pas manipulées) ; pour annuler cet effet, il suffit alors d'appliquer une rotation additionnelle aux lames demi-onde des "joueurs" indiquées sur la figure 6.9. Les résultats présentés dans la suite tiennent compte de ce décalage expérimental et indiquent les angles de rotation des lames demi-onde corrigés de ces offsets.

À ce stade, 2 questions restent en suspens :

- Est-ce que la source de paires de photons ne génère qu'une paire à la fois ou davantage ?
- Peut-on mesurer des inégalités de Bell avec ce montage, malgré les pertes optiques importantes ?

Pour la première question, il faut s'intéresser à l'efficacité du processus de SPDC dans le cristal non-linéaire, afin de vérifier la validité de l'approximation au premier ordre en interaction entre la pompe et les photons produits. Pour une estimation rapide, prenons le taux de production de paires mesurés par les auteurs de l'article [139], à savoir 8.2×10^4 paires par seconde et par mW d'excitation avec une configuration très voisine de la notre (mêmes longueurs d'onde notamment), pour des détecteurs d'efficacité quantique de détection de 40%. La longueur d'onde de la pompe étant 405 nm, cela représente une probabilité de conversion d'un photon de pompe en une paire de photons signal et idler de 1.6×10^{-9}. Lors de nos expériences, la puissance d'excitation était de l'ordre de 45 mW ; en supposant une efficacité de conversion constante (hypothèse valide pour une efficacité aussi faible), 9.2×10^6 paires sont a priori émises par seconde. D'après la discussion précédente, l'intervalle temporelle pour lequel deux photons sont considérés comme appartenant à la même paire fait 2 ns de long, tandis que l'efficacité totale de détection du montage par chemin optique est estimée à environ 1% aux longueurs d'onde considérées. Tous comptes faits, le taux de paires mesurées est de 920 par seconde, quand le nombre de paires accidentellement comptées comme valides est de 17 par seconde soit 1.8% du total. Ces estimations sont compatibles avec les observations ultérieures, et justifient donc de considérer les paires de photons mesurées comme provenant d'un état relativement pur.

La deuxième question est conditionnée par la première : si plusieurs paires de photons sont émises simultanément avec le même état EPR, alors la mesure de la polarisation d'un photon avec un détecteur ne sera pas nécessairement corrélée avec la mesure effectuée sur un autre photon, puisque ce dernier peut appartenir à l'une ou l'autre paire, chacune pouvant avoir des états projetés différents. La façon la plus directe de vérifier cela est de tenter de produire des paires de photons dans un état EPR, puis de vérifier une propriété de cet état définie par l'équation 6.5 avec $\gamma = 1$ et $\phi = \pi$. Pour résumer, les coïncidences mesurées avec cet état de paire ne dépendent que de l'angle relatif entre les bases de mesure en polarisation des deux photons.

L'idée est alors de partir des bases de mesure $\{|H_s\rangle, |V_s\rangle\}$ et $\{|H_i\rangle, |V_i\rangle\}$, puis de tourner simultanément les lames d'ondes HW_s et HW_i de la figure 6.9(a) d'un angle θ, et ce pour un ensemble d'états de paires obtenus en fixant les angles $\theta_{p,\lambda/2}$ et $\theta_{p,\lambda/4}$ des lames d'onde du faisceau de pompe représentées sur la figure 6.6(a). Pour l'état EPR recherché, les quatre types de coïncidences sont censés rester constants (avec H_sH_i et V_sV_i nulles), tandis que dans le cas général de $\gamma \neq 1$ et $\phi \neq \pi$ des oscillations doivent apparaître. Pour chaque combinaison d'angle $(\theta_{p,\lambda/2}, \theta_{p,\lambda/4})$, j'effectue alors une transformation en série de Fourier en θ pour chaque type de coïncidences et calcule le rapport entre le facteur constant et les facteurs des termes oscillants. J'ai représenté sur la figure 6.11(a) ce rapport en fonction des angles $\theta_{p,\lambda/2}$ et $\theta_{p,\lambda/4}$, ainsi qu'en (b) la modélisation sous Matlab de la phase ϕ attendue pour l'état de l'équation 6.5 en partant des points mesurés expérimentalement.

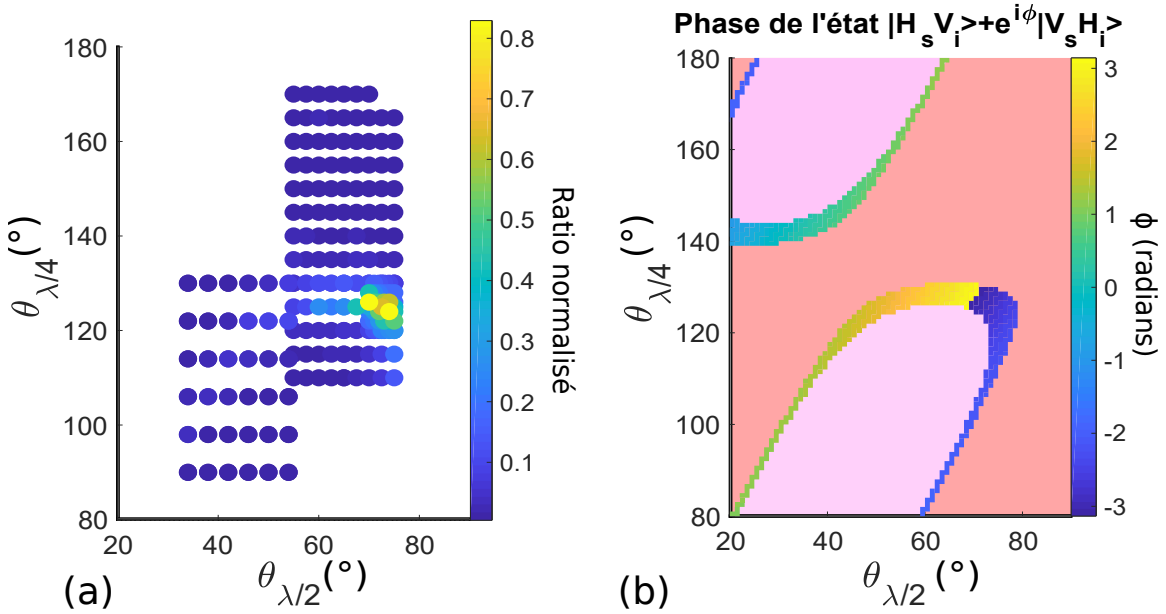


FIGURE 6.11 – (a) Données expérimentales pour trouver l'état à 2 photons le plus proche possible de l'état EPR $|H_sV_i\rangle - |V_sH_i\rangle$, et (b) reconstitution du domaine des états $|H_sV_i\rangle + e^{i\phi}|V_sH_i\rangle$ accessibles avec les angles des lames demi-onde et quart d'onde de l'excitation. Les domaines en rose pâle et en saumon correspondent à des zones pour lesquelles le paramètre γ de l'équation 6.5 est respectivement supérieur ou inférieur à 1.

On distingue sur la figure 6.11(b) deux morceaux d'anneau multicolores qui correspondent à des combinaison d'angles permettant d'obtenir un état de type $\frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}}(|H_s\rangle|V_i\rangle + \gamma e^{i\phi}|V_s\rangle|H_i\rangle)$ avec $\gamma = 1$, alors que les domaines en rose pâle et en saumon correspondent à des zones pour lesquelles le paramètre γ est respectivement supérieur ou inférieur à 1. En outre, pour la combinaison d'angles $\{\theta_{p,\lambda/2}, \theta_{p,\lambda/4}\}$ donnant le rapport maximal entre le facteur constant en fonction de θ et les autres facteurs oscillants, la courbe des paires mesurées en fonction de l'angle θ des lames demi-onde avant les détecteurs est donnée sur la figure 6.12(a). On distingue clairement que les coïncidences H_sV_i et V_sH_i restent quasiment constantes tandis que les deux autres sont nettement inférieures et elles aussi quasi constantes. (commentaire avec inégalités de Bell ou équivalent). Cet état est celui qui a été retenu pour les expériences du bandit-manchot photonique avec des photons intriqués que je présente dans la partie suivante, tandis qu'une simple rotation des lames demi-onde et quart d'onde du faisceau d'excitation permettent d'obtenir des paires de photons polarisés, en ne sélectionnant qu'un seul chemin sur les deux possibles sur la figure 6.6. De plus, grâce à la modélisation de la figure 6.11(b), il suffit d'utiliser les angles $\theta_{p,\lambda/2}, \theta_{p,\lambda/4}$ permettant de changer la phase de π et de tourner une lame demi-onde avant par exemple les détecteurs des photons signal pour obtenir un état proche de $1/\sqrt{2}(|H_sH_i\rangle + |V_sV_i\rangle)$ caractérisé sur la figure 6.12(b), l'état intriqué historiquement utilisé pour violer les inégalités de Bell. Les expériences de prise de décision sont donc maintenant prêtes à lancer.

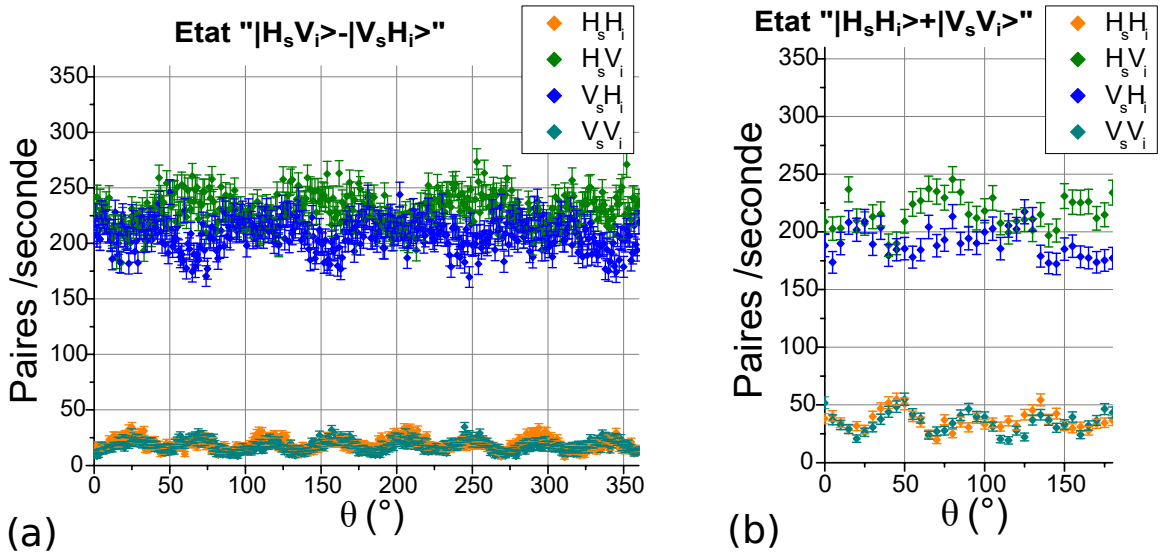


FIGURE 6.12 – Données expérimentales des paires de photons mesurés dans différents états de polarisation, pour (a) un état proche de $1/\sqrt{2}(|H_sV_i\rangle - |V_sH_i\rangle)$ et (b) un état proche de $1/\sqrt{2}(|H_sH_i\rangle + |V_sV_i\rangle)$. Les oscillations visibles sont dues à la configuration d'excitation imparfaite et aux légères perturbations en polarisation induites par les fibres monomodes.

6.3 Principaux résultats expérimentaux pour le bandit-manchot

Je présente dans cette partie les principaux résultats expérimentaux obtenus pour l'implémentation photonique du problème du bandit-manchot à 1 ou 2 joueurs et 2 bras avec le montage décrit dans la section précédente. Ces résultats sont à ma connaissance la première implémentation expérimentale du problème du bandit-manchot à 2 joueurs, et font l'objet d'une publication en cours de révision à la date de rédaction de ce manuscrit [198]. La discussion va s'articuler comme suit : après la présentation du protocole expérimental et la définition des grandeurs utilisées pour quantifier le résultat de telle ou telle stratégie, je commence par comparer les observations de l'article [187] avec les nôtres lorsque 1 seul joueur est considéré, puis les mêmes stratégies sont appliquées et discutées au cas de 2 joueurs disposant de paires de photons polarisés linéairement, avant de présenter les résultats obtenus pour 2 joueurs avec des paires de photons intriqués. Pour élargir la discussion, je discute ensuite d'un protocole d'optimisation possible pour les photons intriqués réalisé par 1 seul joueur sans aucune communication nécessaire avec l'autre, puis de la généralisation de la situation à des états de paires de photons non maximalement intriqués, avant de conclure par une discussion sur les alternatives possibles du montage et leurs limites.

6.3.1 Protocole expérimental et grandeurs utilisées

Les expériences d'émulation du bandit-manchot vont toutes suivre le même format et les mêmes règles, que je présente ici. Pour commencer, un "tirage" correspond à la sélection d'une machine par le (ou les) joueur(s). Du point de vue expérimental, cela correspond à un photon, ou une paire de photons, mesuré(s) par les détecteurs et considéré(s) "valide(s)", chaque détecteur recevant des photons polarisés selon $|H_{s,i}\rangle$ ou $|V_{s,i}\rangle$. Les critères de validité sont simples : pour le cas à 1 joueur, si les deux détecteurs émettent un signal électrique lors d'une même période d'acquisition, ces photons sont non-valides.

La décision de choisir une machine ou l'autre est alors prise selon le détecteur qui a reçu le premier photon "valide" ; on définit arbitrairement la sélection de la machine **A** par des photons $|H_{s,i}\rangle$ et de la machine **B** par des photons $|V_{s,i}\rangle$. Pour le cas à 2 joueurs, seules les périodes d'acquisition n'ayant enregistré que 2 signaux exactement, dont le délai entre eux est compatible avec l'intervalle prédéfini, sont considérées comme valides ; de même, la décision de sélectionner telle ou telle machine est prise en fonction de la première paire "valide" enregistrée, avec la même convention pour la sélection des machines vis à vis de la polarisation des photons que le cas à 1 joueur. Puisqu'il est impossible de déterminer a priori si une acquisition est valide ou non, le système de détection est activé pendant une durée fixe au cours de laquelle toutes les acquisitions sont mises en mémoire ; le post-traitement logiciel se charge ensuite de trouver le premier événement valide dans l'ordre chronologique, et le cas échéant démarre une nouvelle séquence de détection si aucun événement valide n'a été enregistré.

Une fois la décision prise, le programme sous Labview se charge d'émuler les machines à sous en utilisant le générateur de nombres pseudo-aléatoires de l'ordinateur et les probabilités de récompense prédéfinies. Dans la suite, ces probabilités sont définies comme suit [9] :

- Lors des 50 premiers tirages, la machine **A** a **80%** de probabilité d'attribuer une récompense au(x) joueur(s), tandis que la probabilité pour la machine **B** est de **20%**.
- Lors des 50 tirages suivants, les probabilités sont échangées entre la machine **A** **(20%)** et la machine **B** **(80%)**.

Cette configuration permet d'évaluer la capacité d'adaptation de la stratégie considérée, ainsi que d'éviter des biais inégalitaires entre les machines (le choix fixe d'une machine ou d'une autre sur l'ensemble des tirages donnera la même récompense accumulée moyenne). En outre, ces 100 tirages seront systématiquement répétés expérimentalement 10 fois afin d'obtenir une moyenne et donner ainsi une estimation fiable de l'efficacité des stratégies en évitant les aléa statistiques.

Enfin, la stratégie active du tir à la corde [185] est basée sur la rotation des lames demi-onde pour influencer la sélection des machines. Chaque joueur possède son propre jeu de paramètres internes chargé d'appliquer concrètement la stratégie décidée en fonction des récompenses reçues ou leur absence. L'algorithme est détaillé précisément dans l'article [187]. Tout d'abord, un ensemble d'angles $\{P(i)\}$ est déterminé pour chaque lame demi-onde, indiqués sur la figure 6.13. Ensuite, à chaque nouveau tirage t, un paramètre appelé "PA" pour "polarization adjuster" est évalué à partir du résultat du tirage selon :

$$PA(t) = \Delta + PA_0 + \alpha(PA(t-1) - PA_0) \ , \tag{6.6}$$

avec PA_0 la position initiale choisie dans l'ensemble de positions possibles et α=0.99 appelé paramètre d'oubli. La valeur de Δ dépend du résultat du tirage : par convention, si la machine A est choisie et donne une récompense, Δ=+1, sinon en l'absence de récompense Δ=-1. D'autre part, si la machine B est choisie, Δ=-1 si celle-ci donne une récompense et +1 sinon. De la sorte, une valeur positivement élevée de PA coïncide avec la machine A déterminée comme la plus intéressante, et inversement pour des valeurs de PA négativement élevée ; une valeur proche de 0 indique quant à elle une indétermination. Enfin, la position $P(t+1)$ est déterminée selon :

$$P(t+1) = P(\lceil PA(t) \rceil) \ , \tag{6.7}$$

où $\lceil \ \rceil$ est la fonction partie entière absolument supérieure ($\lceil -0.99 \rceil = -\lceil 0.99 \rceil = -1$). Je souligne que le paramètre PA ne fait que déterminer quelle machine possède en moyenne la plus haute fréquence de gain ; c'est bien la loi entre P et PA de l'équation 6.6 qui fait le lien entre l'angle et et ce paramètre.

Concernant les variables utilisées pour la caractérisation des résultats des stratégies, elles sont de 2 natures : les variables liées à la décision elle même, et les variables liée à la récompense obtenue. Pour la décision, on définit une "**bonne décision**" comme la décision par un joueur de sélectionner la machine la plus susceptible d'attribuer une récompense.

9. Une autre configuration a été implémentée avec $P_A = 60\%$, $P_B = 40\%$ et vice-versa. Les conclusions présentées par la suite restent valides, la seule différence étant la vitesse d'adaptation réduite des joueurs par rapport au changement de probabilités.

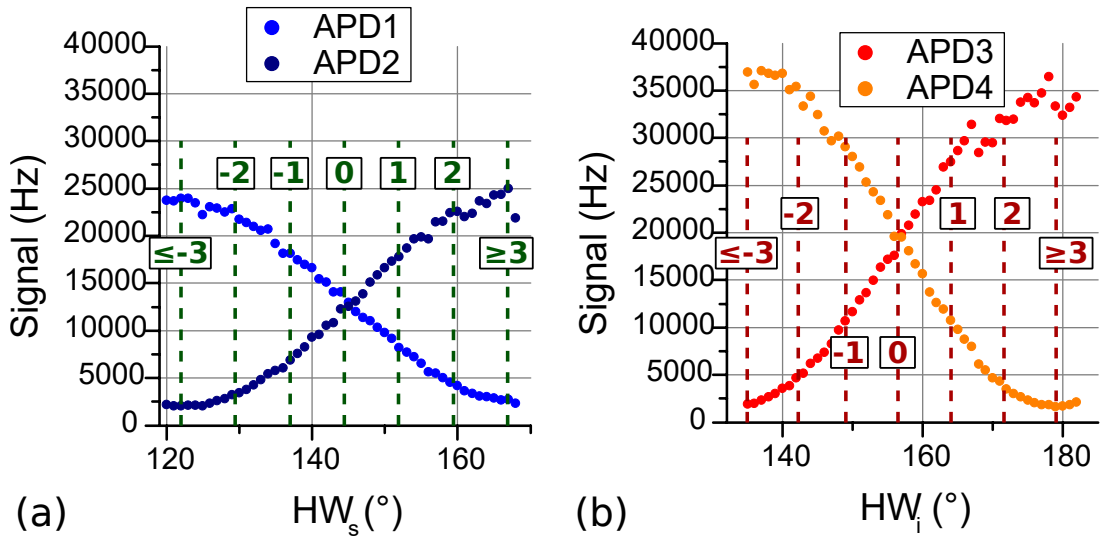


FIGURE 6.13 – Courbes de calibration effectuées pour (a) le joueur 1 (photons signal) et (b) le joueur 2 (photons idler), et paramètres PA associés matérialisés par leur numéro et les lignes verticales en tirets.

Cette grandeur ne permet cependant pas de caractériser les situations à 2 joueurs, au cours desquelles deux joueurs sélectionnant la "bonne" machine de façon répétitive entraînent une récompense potentiellement plus faible qu'attendue. Pour évaluer ces situations, on définit un "**conflit**" comme une situation où les deux joueurs sélectionnent la même machine, indépendamment de sa probabilité de récompense. Concernant la récompense obtenue, on définit la "**récompense accumulée**" comme la somme des récompenses des joueurs sur les tirages successifs jusqu'au tirage actuel, et ce que l'on considère un seul joueur (récompense accumulée **individuelle**) ou les deux (récompense accumulée **collective**). Les stratégies pourront ainsi être évaluées à la fois pour leur efficacité individuelle et commune, en mettant en évidence des situations potentiellement intéressantes collectivement mais inégalitaires, ou à l'inverse des situations égalitaires mais collectivement peu performantes.

6.3.2 1 joueur : photons polarisés linéairement

Nous avons dans un premier temps voulu reproduire la situation du bandit-manchot à 1 joueur et 2 bras déjà présentée dans l'article [187] avec cette nouvelle expérience, en utilisant la même stratégie du tir à la corde [171] qui à ma connaissance est toujours considérée comme la meilleure stratégie pour ce cas particulier à 1 joueur et 2 bras [185]. Comme mentionné dans la sous-partie précédente, des photons individuels polarisés linéairement ont été utilisés, ceux-ci provenant des photons signal ou idler issus de la source de paires de photons par SPDC et passant par un polariseur après le PBS. Les résultats sont présentés sur la figure 6.14 pour le taux de bonnes décisions en (a), les valeurs de PA en (b) et la récompense accumulée par chaque joueur en (c), pour les photons signal ("joueur 1") ou les photons idler ("joueur 2"). Dans les 2 cas, l'angle θ de la lame demi-onde génère un état $\cos 2\theta\,|H_{s,i}\rangle + \sin 2\theta\,|V_{s,i}\rangle$, avec initialement un angle de 22.5°.

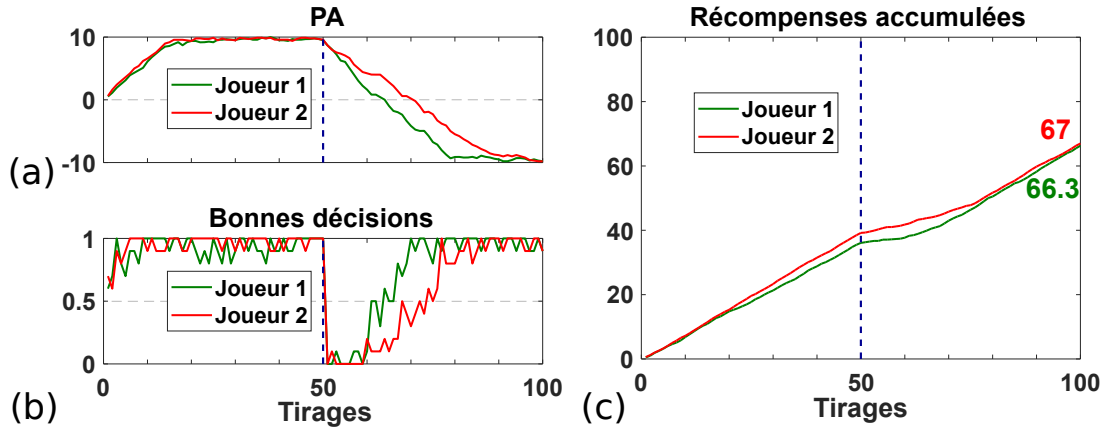


FIGURE 6.14 – Résultats moyennés sur 10 expériences pour le bandit-manchot à 1 joueur et 2 machines, pour le joueur 1 (en vert) ou le joueur 2 (en rouge). (a) Paramètre PA moyen de chaque joueur à chaque tirage. (b) Taux moyen de bonnes décisions pour chaque tirage. (c) Récompenses accumulées individuelles pour chaque joueur, le total étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

On observe une adaptation rapide au début et lors de l'échange de probabilité entre les deux machines (tirage 50 avec la ligne bleue), qui permet en moyenne d'effectuer de nouveau le choix optimal en 20 à 25 tirages, ce qui améliore logiquement la récompense accumulée finale de 17 par rapport à un tirage aléatoire à chaque fois (récompense accumulée égale en moyenne à 50 dans ce cas). Le taux de bonne décision laisse cependant apparaître les limites du protocole expérimental, puisque même avec des photons aussi polarisés que possible celui-ci reste à 0.95 : cela est à la fois dû à la polarisation imparfaite des photons et au critère de sélection des photons, qui n'utilise que le premier photon arrivé et validé par ordre chronologique, permettant à des photons parasites de fausser la sélection.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés précédemment avec les centres NV dans du diamant, confirmant la validité théorique de cette nouvelle implémentation photonique du problème du bandit-manchot. Le principal avantage de cette expérience-ci est cependant sa plus grande rapidité, la source de photons étant beaucoup plus brillante que les centres NV, ainsi que la plus faible sensibilité de l'angle de rotation des lames demi-onde aux valeurs de PA imposée cette fois-ci, cette étape nécessitant à elle seule environ 3 secondes au lieu de quelques dixièmes de seconde pour l'acquisition de photons seule.

6.3.3 2 joueurs : paires de photons polarisés linéairement

Le cas du bandit-manchot compétitif à 2 joueurs se distingue du cas à 1 joueur par ses aspects sociaux, notamment par la notion de conflit de décision, comme discuté dans la partie 6.1.3. Les résultats et leur discussion présentés ici correspondent au cas particulier de la probabilité de récompense indépendante du nombre de joueurs, laquelle récompense est répartie en 2 parts égales en cas de conflit. En principe, rien n'interdit d'autres situations où le conflit est avantageux, ou encore influe sur la probabilité de récompense de la machine elle-même : par exemple, si 2 tribus de chasseurs décident de s'attaquer ensemble à 1 mammouth laineux plutôt qu'à 2 séparément, leur probabilité de récompense leur sera logiquement plus favorable, tandis que 2 amis passeront un après-midi peu agréable s'ils ne décident pas de jouer ensemble aux échecs ou aux dames plutôt que seuls.

Dans cette sous-partie, les 2 joueurs disposent de photons polarisés linéairement, de nouveau avec le joueur 1 ayant les photons signal de la SPDC et le joueur 2 les photons idler. Initialement, les joueurs disposent de leur lame demi-onde tournée de la même manière que le cas à 1 joueur de la partie précédente, c'est-à-dire avec des photons à 45° par rapport aux axes propres des PBS de mesure, équivalent à un choix aléatoire entre les 2 machines, lequel choix est indépendant entre les joueurs. Cette situation est donc celle des 2 villageois compétitifs de la figure 6.4(a) face aux puits reliés aux mêmes 2 nappes phréatiques. 2 stratégies sont alors possibles : soit utiliser le même principe du tir à la corde que dans le cas à 1 joueur, soit garder le choix de la machine aléatoire. Dans la suite j'appelle la première stratégie "**égoïste**" (au sens de "dans son intérêt personnel") et la seconde "**naïve**" (puisqu'elle ne suppose aucune loi de probabilité et ne fait pas s'adapter le joueur en fonction des observations passées).

Commençons par la suite logique du cas à 1 joueur, avec les **2** joueurs adoptant une stratégie **égoïste**. Ceux-ci utilisent la même loi d'évolution de PA que précédemment, en recherchant la plus haute fréquence de récompense sans faire de différence entre les demi-récompenses et les récompenses unité. Les résultats sont présentés sur la figure 6.15. On reconnaît bien en (a) la même évolution des variables PA pour chaque joueur, mais le taux de conflit en noir sur la partie (b) étant très élevé, la récompense accumulée individuelle de chaque joueur indiquée en (c) (34.9 et 36 respectivement) est nettement inférieure par rapport au cas à 1 joueur (67). Cela vient du fait que les 2 joueurs ont tendance à choisir systématiquement la même machine rentable, s'approchant ainsi du comportement à 1 joueur avec une récompense divisée par 2 en moyenne. La récompense totale accumulée, 70.9 dans le cas présent, est en conséquence très proche de celle pour 1 joueur (67).

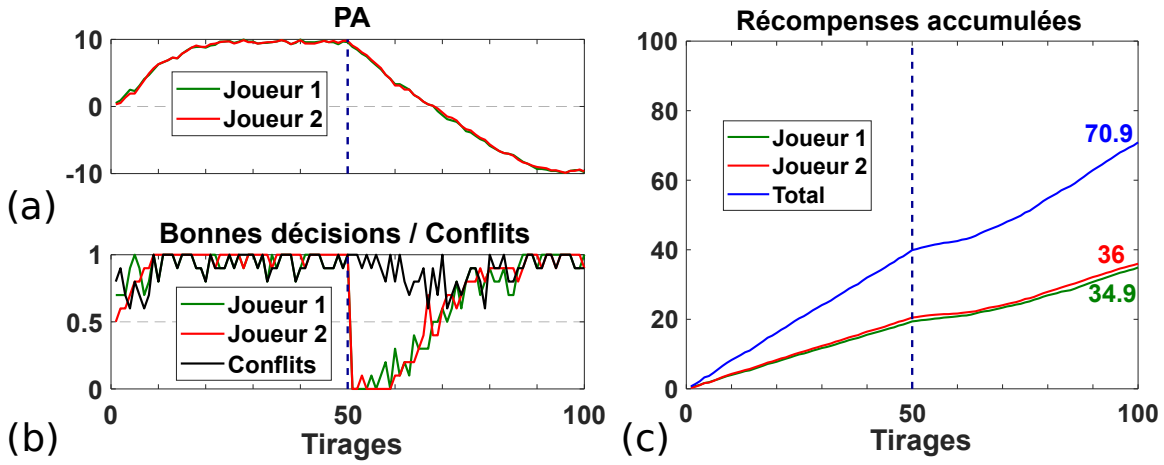


FIGURE 6.15 – Données expérimentales pour le bandit-manchot à 2 joueurs égoïstes et 2 machines. (a) Paramètre PA moyen de chaque joueur à chaque tirage. (b) Taux moyen de bonnes décisions pour chaque joueur et de conflits (en noir) à chaque tirage. (c) Récompenses accumulées individuelles et totale, le montant final étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

Prenons maintenant le cas de **2** joueurs adoptant une stratégie **naïve** simultanément, suite à une discussion préalable par exemple. Chaque tirage d'un joueur est donc maintenant aléatoire et indépendant de celui de l'autre joueur, sans prise en compte de la probabilité de récompense, et en imposant une valeur constante de PA égale à 0.

Les résultats montrés sur la figure 6.16 correspondent effectivement à des tirages aléatoires et indépendants, ce qui se traduit en (a) par une probabilité 1/2 d'effectuer une bonne décision et de donner lieu à un conflit en (b). Du point de vue des récompenses accumulées en (c), la situation est toujours égale entre les deux joueurs mais plus avantageuse (38.4 et 39.1) que précédemment tant au niveau individuel que total, le taux de conflit étant diminué de moitié. Cette situation constitue donc paradoxalement une amélioration par rapport au cas où les 2 joueurs cherchent à optimiser simultanément leurs gains.

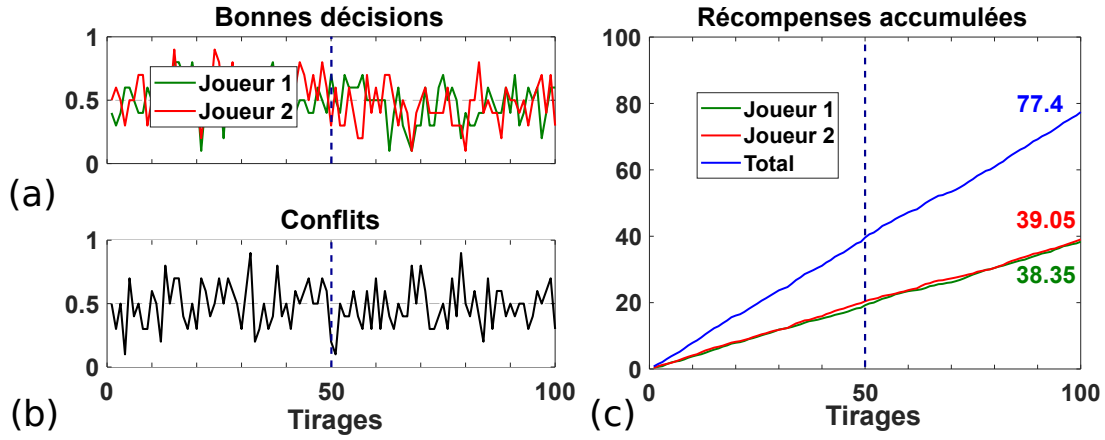


FIGURE 6.16 – Données expérimentales pour le bandit-manchot à 2 joueurs naïfs et 2 machines. (a) Taux moyen de bonnes décisions pour chaque joueur à chaque tirage. (b) Taux moyen de conflits. (c) Récompenses accumulées individuelles et totale, le montant final étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

Que se passe-t-il maintenant si un des 2 joueurs décide d'être **égoïste** alors que l'autre respecte l'accord et demeure **naïf** ? Rappelons-nous du dilemme du prisonnier : même si la situation optimale nécessite une coopération, trahir l'accord reste avantageux du point de vue individuel, ce qui *in fine* mène à un équilibre de Nash défavorable pour les deux prisonniers. Cette situation est ici implémentée avec le joueur 2 (en rouge) adaptant la valeur de P en fonction des récompenses reçues (et donc de PA), tandis que le joueur 1 (en vert) conserve une valeur constante égale à 0. Le résultat est présenté sur la figure 6.17 : sans surprise, le joueur qui cherche à optimiser son propre gain y parvient effectivement d'après (c) en parvenant à 49.9 récompenses pour 100 tirages, tandis que le joueur naïf est perdant avec seulement 32.1. Du point de vue des conflits en (b), la situation est pourtant identique au cas précédent, avec une probabilité de 0.5 que les 2 joueurs sélectionnent la même machine ; cependant, le joueur 2 sélectionne la machine rentable le plus souvent, augmentant considérablement son propre gain et dans une moindre mesure le gain total (81.9 au lieu de 77.4 pour 2 joueurs naïfs). Pour le joueur 1, il est donc quasiment impossible de repérer que le joueur 2 "triche" d'après le taux de conflits ; la seule façon de le faire serait de s'éloigner lui-même de la stratégie naïve pour se rendre compte qu'à chaque fois que la "bonne" machine est sélectionnée, un conflit apparaît... ce qui revient à la situation de la figure 6.15.

Cette dernière situation montre qu'en l'état, le problème du bandit-manchot compétitif présente lui aussi un équilibre de Nash non optimal, puisque chaque joueur a intérêt individuellement à optimiser son gain quelque soit la stratégie adoptée par l'autre.

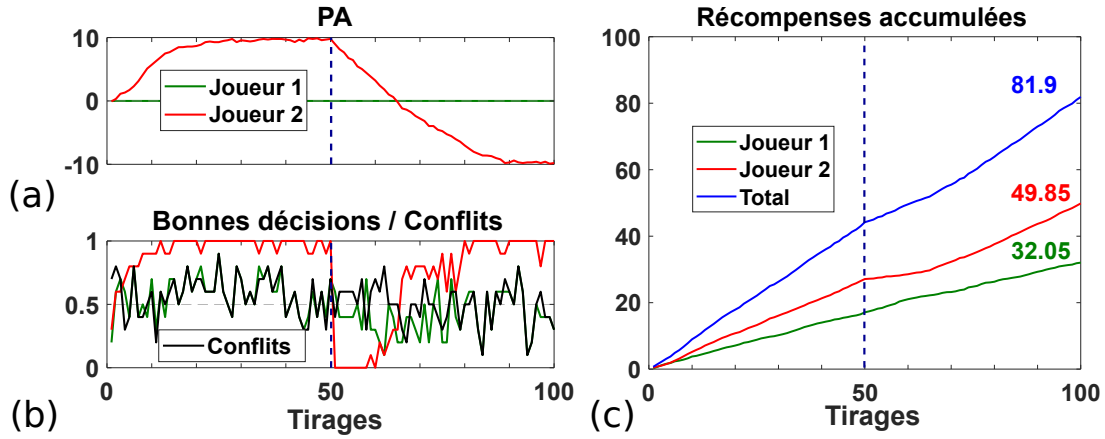


FIGURE 6.17 – Données expérimentales pour le bandit-manchot à 2 joueurs, l'un naïf (joueur 1) l'autre égoïste (joueur 2) et 2 machines. (a) Paramètre PA moyen pour chaque joueur. (b) Taux moyen de bonnes décisions et de conflits pour chaque joueur à chaque tirage. (c) Récompenses accumulées individuelles et totale, le montant final étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

Cet exemple illustre parfaitement qu'un algorithme très performant dans une situation peut se révéler contre-productif lorsqu'il est appliqué à un autre cas que celui pour lequel il a été conçu... et inversement.

6.3.4 2 joueurs : paires de photons intriqués en polarisation

Pour les expériences précédentes, chaque joueur dispose d'un photon polarisé linéairement selon une direction donnée et fixe, puis choisit librement de tourner cette polarisation d'un angle variable. Dans le nouveau cas de figure ici, les joueurs disposent cette fois d'un photon s ou i issu d'une paire de photons intriqués $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H_s\rangle |V_i\rangle - |V_s\rangle |H_i\rangle)$: les mesures obtenues par un joueur deviennent donc nécessairement liés aux mesures de l'autre, et la rotation de l'angle de chaque lame demi-onde aura également une influence sur les résultats.

Commençons par le cas de 2 joueurs **naïfs**, qui décident de s'entendre en gardant les lames demi-onde fixes pour obtenir un état $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H_s\rangle |V_i\rangle - |V_s\rangle |H_i\rangle)$ après elles. Les résultats correspondant sont représentés sur la figure 6.18. De la même façon que pour le cas de 2 joueurs naïfs avec des photons polarisés sur la figure 6.16, chaque joueur a autant de probabilité de sélectionner l'une ou l'autre machine à chaque tirage d'après (a), indépendamment de la probabilité de récompense de chacune. En revanche, le taux de conflit passe en (b) de 0.5 précédemment à 0.092 présentement [10] : 9 fois sur 10, les 2 joueurs sélectionnent donc aléatoirement l'une ou l'autre machine en évitant de sélectionner la même, permettant de récupérer la récompense de la machine moins efficace tout en obtenant la récompense de la "bonne" machine. Ce faisant, la récompense totale obtenue en (c) est considérablement plus importante, entraînant une augmentation de 20% (93.4 au lieu de 77.4) tout en préservant l'égalité entre les joueurs (46.3 et 47.1 ici).

10. La valeur non nulle du taux de conflits s'explique par la pureté imparfaite de l'état à 2 photons utilisé, comme discuté dans la partie 6.3.1.

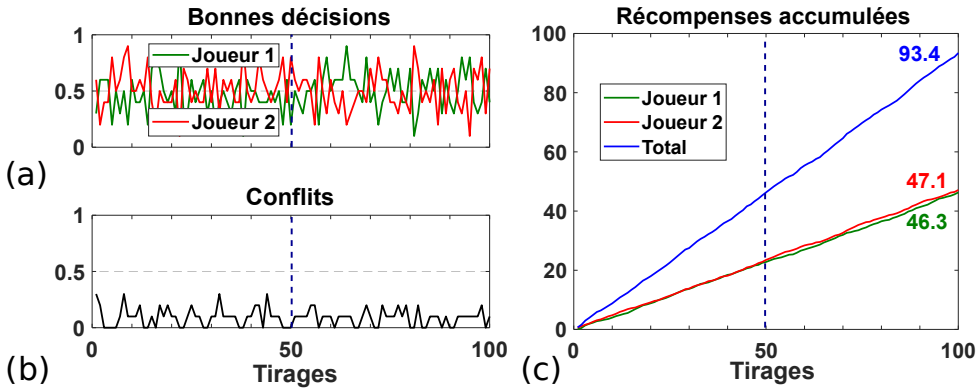


FIGURE 6.18 – Données expérimentales pour le bandit-manchot à 2 machines et 2 joueurs naïfs utilisant des photons intriqués. (a) Taux moyen de bonnes décisions pour chaque joueur à chaque tirage. (b) Taux moyen de conflits. (c) Récompenses accumulées individuelles et totale, le montant final étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

Maintenant, supposons que le joueur 2 adopte de nouveau une stratégie **égoïste** tandis que le joueur 1 reste **naïf**. En suivant la stratégie utilisée avec des photons polarisés, le joueur 2 joue alors sur l'angle de la lame demi-onde d'après le paramètre PA pour espérer sélectionner davantage la machine la plus rentable. Comme indiqué par la figure 6.19(a), le joueur 2 suit effectivement la même stratégie et s'adapte à la fréquence de récompense obtenue ou non de chaque machine ; cependant, on constate en (b) que le taux de bonne décision n'augmente pas, tandis que le taux de conflit passe d'environ 10% à 50%. De plus, la récompense accumulée indiquée en (c) est non seulement amoindrie au total (77.1 au lieu de 93.4), mais également au niveau individuel (37.5 au lieu de 47.1 pour le joueur 2). On note également que le joueur "égoïste" obtient presque autant de récompense (37.5) que le joueur 1 (39.6), en opposition à la situation avec des photons polarisés. Le résultat final observé ici est ainsi équivalent à celui pour 2 joueurs "naïfs" avec des photons polarisés.

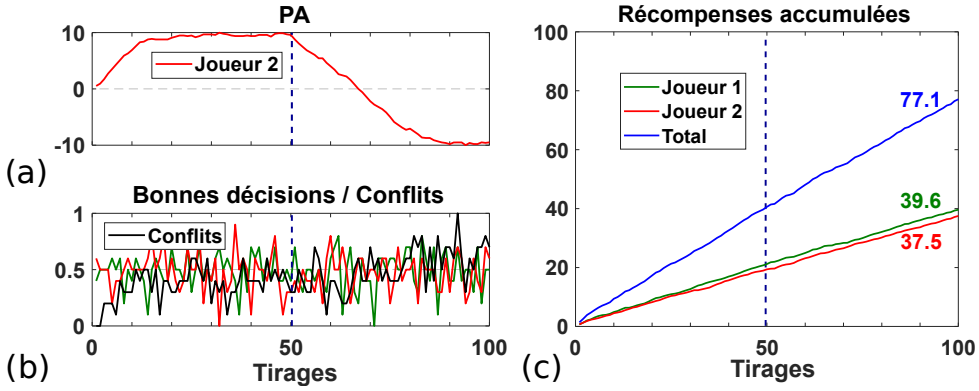


FIGURE 6.19 – Données expérimentales pour le bandit-manchot à 2 machines et 2 joueurs avec des photons intriqués, l'un naïf (joueur 1) l'autre égoïste (joueur 2). (a) Paramètre PA moyen pour chaque joueur. (b) Taux moyen de bonnes décisions et de conflits pour chaque joueur à chaque tirage. (c) Récompenses accumulées individuelles et totale, le montant final étant indiqué après 100 tirages. L'échange de probabilités entre les machines A et B est matérialisé par la ligne en tirets bleus.

Cet écart s'explique simplement par l'effet de la rotation de la base de mesure du joueur 2 sur l'état quantique à 2 photons obtenu. En effet, après une rotation de 22.5° pour la lame demi-onde ou 45° pour la polarisation, celui-ci devient :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|H'_s\rangle\,|A'_i\rangle - |V'_s\rangle\,|D'_i\rangle) = \frac{1}{2}(-\,|H'_s\rangle\,|H'_i\rangle + |H'_s\rangle\,|V'_i\rangle - |V'_s\rangle\,|H'_i\rangle - |V'_s\rangle\,|V'_i\rangle)\ . \quad (6.8)$$

On comprend donc que la situation est essentiellement similaire à celle de 2 joueurs naïfs avec des photons polarisés : chacun a alors autant de probabilité de sélectionner l'une ou l'autre machine, indépendamment du résultat de la mesure de l'autre joueur. L'intérêt principal de l'état intriqué initial provient donc du fait que chaque joueur sélectionne toujours aléatoirement l'une ou l'autre machine, avec la (quasi) certitude de ne pas choisir la même que l'autre aux perturbations près. Cela explique pourquoi la récompense obtenue par les joueurs est quasiment identique pour tout angle de rotation commun aux 2 joueurs, comme indiqué sur la figure 6.20(a) et (c) : seule compte la différence globale d'angle entre les bases de mesure des joueurs, à la fois pour la récompense accumulée, le taux de conflits ou l'équité entre les joueurs, c'est-à-dire le rapport entre la probabilité moyenne de sélectionner la bonne machine pour les 2 joueurs à probabilités de récompense des machines données. En somme, changer l'angle P de la lame demi-onde ne permet plus au joueur 2 de "choisir" une machine en particulier, contrairement à la situation pour des photons polarisés.

Le contraste est marqué avec la situation pour les photons polarisés de la figure 6.20(b) et (d). Quelque soit l'angle de rotation commun aux 2 joueurs, le taux de conflit reste supérieur au cas des photons intriqués sur la gauche. L'équité s'effondre également ; cela vient du fait qu'un angle proche de 0° ou 90° implique une sélection claire de la machine à sélectionner, ce qui implique une répartition très inégale des récompenses entre les joueurs à probabilités de récompense données. La figure 6.20(b) illustre en outre la discussion au début de cette partie : la plus forte récompense accumulée totale a lieu lorsque le taux de conflit est minimal, c'est-à-dire que les 2 machines sont sélectionnées quasiment à chaque tirage, une stratégie qui peut s'avérer payante... tant que les joueurs mettent leur récompense en commun.

Le problème du bandit-manchot compétitif à 2 machines et 2 joueurs utilisant des paires de photons intriqués présente donc un ensemble de points d'équilibres de Nash définis uniquement par la relation entre les angles des lames demi-onde (égaux ici). En outre, ces points d'équilibres sont optimaux au sens de Pareto [11], c'est à dire qu'un joueur ne peut espérer améliorer son propre gain sans que l'autre joueur n'en reçoive moins : s'il décide de s'éloigner de la position d'équilibre, le taux de conflit ne peut qu'augmenter, tandis que le taux de bonne décision ne change pas. Cette situation est donc également socialement optimale (nul besoin de redistribution ultérieure), et indépendante des probabilités internes des machines.

11. Voir par exemple [199] pour une application de ce principe à l'économie

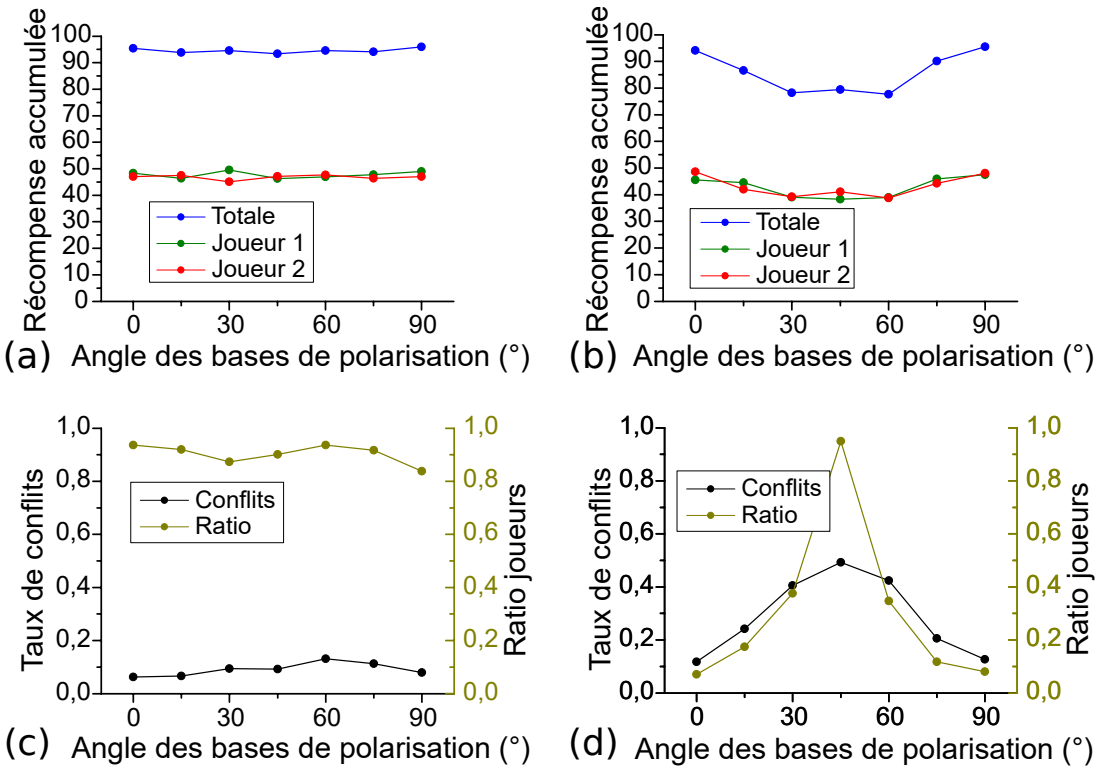


FIGURE 6.20 – (a) Taux de conflits entre les joueurs (en noir), ratio entre le joueur obtenant le moins de récompenses et celui en ayant le plus (en jaune foncé) et (b) récompenses accumulées après 100 tirages pour différents angles de rotation des bases de mesures en polarisation des joueurs par rapport aux angles de la source de photons intriqués.

6.3.5 Alignement des bases de mesure

La conclusion de la partie précédente se résume à faire correspondre l'angle de rotation des lames demi-onde de chaque joueur entre eux s'ils disposent de photons intriqués. Jusqu'à présent, les 2 joueurs présentent une connaissance a priori du système physique utilisé par l'intermédiaire de la définition de la position P en fonction du paramètre PA. Une question se pose alors spontanément : que se passe-t-il si, intentionnellement ou non, une rotation apparaît entre les deux bases ? Peut-on envisager une stratégie ou un protocole pour essayer de compenser cet écart ? Avec des paires de photons intriqués en polarisation, la conséquence principale d'un désalignement est l'augmentation du taux de conflits entre les joueurs : un algorithme capable de corriger un tel défaut doit donc se baser sur une estimation du taux de conflit pour l'angle de rotation actuel, avant d'en effectuer un éventuel changement.

Nous avons alors imaginé le protocole suivant, en utilisant un registre de taille N :

(i.) Effectuer un tirage avec les angles actuels.

(ii.) Si la récompense vaut 0 ou 1, inscrire "faux" comme nouvelle valeur dans le registre ; si la récompense vaut 0.5, inscrire "vrai".

(iii.) Garder au plus N dernières valeurs dans le registre, en supprimant la plus ancienne si besoin.

(iv.) Si au moins n_c valeurs "vrai" sont inscrites dans le registre, tourner la lame demi-onde de $\delta\theta$.

Tout l'enjeu est alors de trouver les bonnes valeurs de N, n_C et $\delta\theta$ afin à la fois de s'adapter assez rapidement en cas de désalignement, et d'éviter de s'éloigner trop rapidement d'une position avec pourtant une plus grande espérance de gain. La figure 6.21 montre les résultats obtenus pour 3 jeux de paramètres distincts, du plus instable au plus conservateur : $N = 1, n_c = 1$ (en turquoise, équivalent à supprimer le registre), $N = 5$, $n_c = 1$ (en vert), $N = 10, n_c = 5$ (en bleu). La partie (a) montre l'angle de rotation de la lame demi-onde du joueur 2 (adaptatif) au cours des tirages pour 1 expérience donnée : on constate qu'à partir d'une même position non optimale, un registre de grande taille tend à ralentir l'adaptation vers un alignement optimal indiqué par les plages rouges, mais évite de sortir trop rapidement d'une plage correcte... si celle-ci est atteinte. Les récompenses accumulées totales moyennées sur 10 répétitions pour chaque jeu de paramètres sont indiquées dans la partie (b) avec le même code couleur, et montre le nécessaire compromis à adopter entre adaptation et persévérance, puisqu'une condition d'évolution trop rigide dégrade les performances tandis qu'une adaptation trop sensible aux conflits empêche de rester suffisamment longtemps au bon endroit, en raison du taux de conflits résiduel existant même pour la position optimale (indiquée par les bandes rouges).

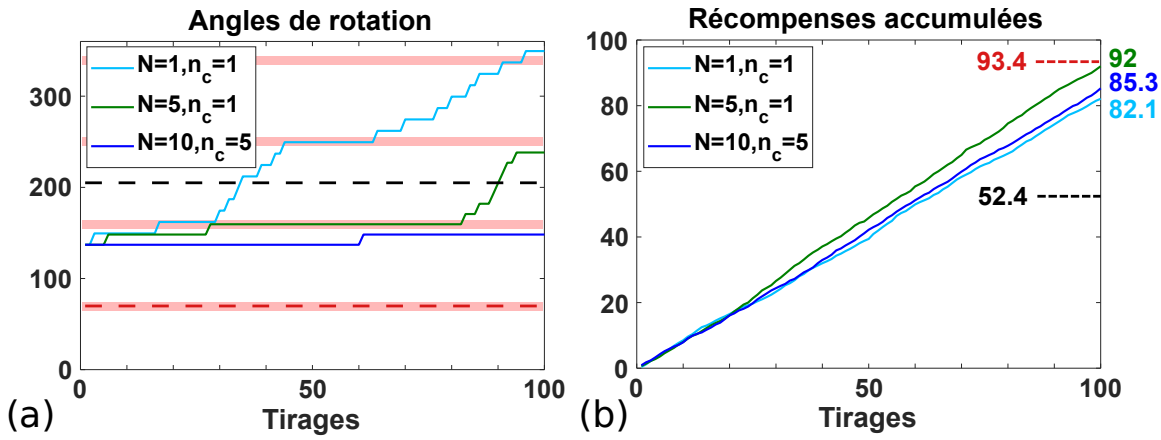


FIGURE 6.21 – (a) Exemples d'évolution de l'angle de rotation de la lame demi onde du joueur 2 au cours des tirages et (b) récompenses accumulées totales pour les paramètres de registre indiqués. Les bandes rouges indiquent les angles pour lesquelles les bases de mesures sont alignées à 180° près, avec une incertitude de ±5°. Les lignes en tirets rouge et noir indiquent respectivement les situations optimales et minimales, avec les récompenses totales accumulées associées en (b).

Le choix de paramètres $N = 5$, $n_c = 1$ montre des résultats satisfaisants, puisque la récompense totale moyenne accumulée s'approche de la valeur obtenue pour un alignement parfait (en rouge). L'algorithme peut cependant être encore amélioré, en choisissant des valeurs ajustées pour N, n_C et $\delta\theta$, en vidant la mémoire du registre à chaque nouvelle position θ', ou encore en ne retenant que les récompenses 1 (et non 0) comme "faux" dans l'étape (ii.), s'affranchissant ainsi de la probabilité de récompense des machines puisque seuls les événements avec une récompense délivrée renseignent sur la probabilité de conflit. Ces expériences constituent malgré tout une preuve de principe d'un protocole complètement autonome pour corriger un désalignement des bases de mesure en polarisation, utilisable y compris sans calibration préalable des 2 systèmes de coordonnées et en l'absence de communication directe entre les joueurs. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant dans la perspective éventuelle d'une application pratique de ce système.

6.3.6 Discussion

Limites du problème considéré Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour but de montrer l'intérêt de l'utilisation de ressources quantiques pour des problèmes de prises de décision, dont le bandit-manchot compétitif est un exemple. Cependant, le cas à 2 joueurs et 2 machines étudié n'est pas vraiment représentatif pour nombre de situations ; en particulier, le nombre de choix possibles est bien souvent supérieur, forçant une phase d'exploration qui n'est ici pas prise en compte avec les paires de photons polarisés ou intriqués. Il s'agit de la limite principale des études réalisées : l'avantage que procure l'utilisation des paires intriquées est ici mis en évidence au niveau de l'exploitation simultanée des machines, sans qu'aucune exploration ne soit nécessaire. Des études ultérieures avec des ressources quantiques et davantage de machines et/ou de joueurs sont donc indispensables pour valider l'intérêt d'états intriqués pour les situations de prise de décision simultanée en général, sachant que des états à 10 photons intriqués ont d'ores et déjà été obtenus et mesurés [200]. A minima, l'étude réalisée montre que dans une situation où 2 machines sont identifiées comme les plus rentables parmi d'autres et 2 joueurs veulent s'en servir, la stratégie de l'aléatoire concerté est optimale pour partager le plus efficacement possible les récompenses disponibles.

Peut-on faire plus simple ? L'état intriqué à 2 photons s'est montré très utile pour éviter des situations de conflits entre les joueurs, tout en garantissant une égalité (statistique) entre eux quelque soit les probabilités de récompense des machines. L'origine de ces avantages provient du fait que la source de paires de photons intriqués constitue une source de nombres aléatoires partagée entre les deux joueurs. Une réflexion apparaît logiquement à ce stade : ne peut-on faire autrement... ? Puisque l'avantage essentiel de cette ressource vient du partage d'un même nombre aléatoire, ne peut-on simplement... utiliser une seule source de nombres aléatoires et la partager entre les joueurs ?

Du point de vue strictement pratique et restreint à la situation décrite, la réponse est oui. En effet, il suffit d'utiliser une source de photons uniques polarisés linéairement selon un angle de 45° et de l'envoyer sur un PBS et deux détecteurs, lesquels cette fois-ci gèrent la sélection des machines pour les 2 joueurs simultanément (détecteur 1 => joueur 1 machine A, joueur 2 machine B ; détecteur 2 => joueur 1 machine B, joueur 2 machine A). La situation est alors strictement équivalente au cas de l'état intriqué $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H'_s\rangle\,|V'_i\rangle - |V'_s\rangle\,|H'_i\rangle)$ pur précédent, les deux joueurs ne sélectionnant jamais la même machine par construction.

Cependant, l'équivalence s'arrête ici, et plusieurs éléments rendent l'utilisation d'une ressource quantique avantageuse. Le premier concerne la situation même considérée : si, après plusieurs tirages, il devient avantageux de sélectionner la même machine, la configuration à 2 photons intriqués peut s'adapter si besoin en ne changeant que les angles de rotation relatifs des lames demi-onde des joueurs pour passer par exemple à l'état $\frac{1}{\sqrt{2}}(|H'_s\rangle\,|H'_i\rangle + |V'_s\rangle\,|V'_i\rangle)$, qui garantit systématiquement la sélection simultanée d'une machine par les joueurs. En revanche pour le cas à 1 photon, la configuration est fixée par un tiers, qui n'a a priori aucune obligation d'adapter les événements déclenchés (joueur i => machine j) par la détection d'un photon sur un détecteur ou un autre.

Par opposition, comme étudié ci-avant, l'intérêt de chaque joueur coïncide avec l'intérêt commun dans le cas de photons intriqués, ce qui incite naturellement les joueurs à adapter leur stratégie mutuellement, sans qu'aucun élément tiers ne puisse y changer quoique ce soit sans modifier l'état quantique des paires de photons.

Le deuxième avantage est lié à cet état de fait : la configuration à 2 photons intriqués permet de s'affranchir d'un acteur tiers chargé de décider quelle machine sera sélectionnée par quel joueur. En effet, dans le cas à 1 photon, les joueurs n'ont aucun moyen de changer la configuration du tiers, et celui-ci peut tout à fait rendre un joueur plus avantagé que l'autre sans que l'autre ne s'en aperçoive ; en revanche, dans le cas à 2 photons, les joueurs peuvent contrôler à tout moment si la source de paires de photons les délivre toujours dans le bon état intriqué en effectuant des tests des inégalités de Bell, un protocole déjà utilisé dans des protocoles de cryptographie quantique [8, 9]. Tout ceci constitue donc un protocole de prise de décision commune sécurisé vis à vis de la source des photons, une caractéristique bienvenue dans un contexte monopolistique des entreprises des technologies de l'information et de la communication.

Enfin, pour être complet à ce sujet, il est en principe possible d'utiliser un dispositif à photons uniques capable de reproduire les caractéristiques d'une source de paires de photons intriqués. Pour cela, il est toutefois nécessaire... de pouvoir intriquer le photon avec l'état vide associé à l'espace de Fock considéré [REFS et état utilisé]. Dans ce cas alors, toutes les situations considérées dans ce chapitre peuvent être reproduites à l'identique... à l'aide d'une source intriquée photon-vide. Autrement dit, les expériences relatées ici peuvent être appliquées à tout système quantique intriqué à 2 systèmes et 2 degrés de liberté.

Acronymes utilisés

- APD (*Avalanche PhotoDiode*) : photodiode à avalanche.
- PBS (*Polarizing Beam Splitter*) : cube séparateur en polarisation.
- SPDC (*Spontaneous Parametric Down Conversion*) : fluorescence paramétrique spontanée.

Conclusion

Au début de cette thèse, nous nous sommes fixés comme objectif la réalisation, l'étude et l'optimisation de structures hybrides individuelles de type antennes plasmoniques - cristal non-linéaire, dans le but d'améliorer l'efficacité de conversion pour des processus optiques du second ordre. Cet objectif ambitieux a nécessité un travail de fond important sur 4 fronts, dont la démarche et les résultats ont été présentés dans ce manuscrit : la plate-forme expérimentale, le procédé de nanofabrication, les simulations numériques, et enfin les mesures optiques non-linéaires proprement dites.

Le dispositif expérimental utilisé a été imaginé comme un outil polyvalent capable de réaliser plusieurs types d'observations optiques à l'échelle de la nanoparticule individuelle en ne changeant qu'un ou deux éléments à la fois. Hormis les expériences de SFG non-dégénérée et de pompe-onde pour lesquelles tous les éléments nécessaires sont présents, ce montage piloté par ordinateur est maintenant opérationnel et a démontré sa fiabilité aussi bien pour des expériences en SHG sur particule unique en régime impulsionnel qu'en SPDC avec un cristal macroscopique en régime d'excitation continu. Un tel dispositif expérimental multi-physique est à ma connaissance inédit.

Le protocole de fabrication des structures plasmoniques a également été mis au point pendant cette thèse grâce à leur observation en microscopie électronique et leur caractérisation en SHG. Une variabilité au cours du temps de leur signal non-linéaire a ainsi été identifiée et caractérisée ; une contamination chimique de l'aluminium utilisé lors de la fabrication est l'hypothèse favorisée, laquelle pourrait être vérifiée par une observation en diffraction X électronique. L'étape de développement de la résine électro-sensible a aussi été modifiée pour lisser les bords des structures lithographiées et améliorer la reproductibilité des résultats. Bien que la littérature indique une amélioration des bords en général pour des structures à fort rapport d'aspect (circuits supraconducteurs, zones de contacts électronique...), l'influence de cette nouvelle technique reste à confirmer pour des nano-objets comme ceux que nous avons fabriqués.

L'autre partie indispensable pour le projet est l'outil de simulation numérique. Initialement mis au point par G. Bachelier puis continué à être développé avec la thèse de G. Laurent, il permet d'estimer quantitativement l'intensité optique non-linéaire générée par une nano-structure individuelle puis détectée par le montage, et ce quelque soit l'origine de cette non-linéarité (volume, surface). Si je n'ai pas contribué au développement de ces simulations, l'optimisation des structures a fédéré le travail de toute une équipe pour interpréter les résultats expérimentaux. Cette synergie a été un moteur puissant pour le projet, puisque les simulations optimisent désormais a priori les structures hybrides ; un tel fonctionnement "simulations précédant les expériences" pour la SPDC est là encore une première pour le domaine de la plasmonique hybride à ma connaissance.

Le résultat principal de cette thèse demeure la fabrication de structures hybrides individuelles optimisées selon la géométrie antennes plasmoniques encadrant un cristal non-linéaire. L'approche adoptée a consisté à étudier chaque élément séparément, à les comparer quantitativement aux simulations numériques, puis à venir lithographier des antennes plasmoniques à proximité de chaque cristal, en respectant une forme donnée et en utilisant l'orientation tridimensionnelle du cristal déterminée auparavant en SHG pour obtenir des structures optimales et comparables aux simulations. Cette approche est originale puisque la non-linéarité et l'orientation de chaque cristal sont déterminées avant la fabrication, puis chaque dimère d'antennes plasmoniques est adapté en angle et en espacement à son cristal, de sorte que les simulations sont directement comparables avec les expériences. En outre, même si ce procédé a été conçu pour réaliser des structures optimisées une par une, il est tout à fait adaptable à un protocole systématique dès lors que l'orientation, la position et la taille de chaque cristal non-linéaire est connue d'avance.

Ce travail a abouti à l'obtention puis à l'étude en SHG de structures hybrides utilisant d'une part des nano-cristaux non-linéaires de KTP, et d'autre part des dimères d'antennes plasmoniques en or ou en aluminium autour de chaque cristal. D'après les simulations utilisant les valeurs des coefficients de Rudnick et Stern issues des travaux de Teplin et al, la contribution non-linéaire principale est attribuée au cristal non-linéaire qui bénéficie de l'effet d'exaltation de champ des antennes plasmoniques, et non aux antennes plasmoniques via des effets diélectriques. Pour l'or, le cristal semble également fournir la contribution principale à la SHG, y compris dans le cas d'une structure résonante au fondamental. Dans les deux cas, l'intensité SHG de la structure hybride est systématiquement supérieure à celle des antennes seules et du cristal seul, avec un facteur d'exaltation pouvant aller jusqu'à 100 par rapport aux antennes seules et à plus de 1000 par rapport au cristal seul, et une exaltation moyenne plus importante pour les antennes d'or résonantes.

Par ailleurs, nous avons tenté d'observer de la SPDC générée par un nano-objet individuel, une expérience qui n'a jamais été réalisée avec succès jusqu'alors. L'échec de ces observations a cependant permis d'identifier des obstacles à éviter lors des prochaines tentatives, notamment le substrat fluorescent, l'endommagement photo-induit des cristaux et l'utilisation d'une source laser impulsionnelle. En parallèle, G. Laurent, A. Drezet et G. Bachelier ont mis au point un modèle théorique inédit capable de simuler la génération de paires de photons par SPDC dans une nanostructure individuelle, et ainsi de prédire le nombre de paires de photons détectées lors des expériences, ce qui constitue une première mondiale. Ces simulations confirment a posteriori que les tentatives effectuées ne pouvaient pas observer une quelconque paire dans ces conditions, en raison de la puissance optique utilisée, de l'efficacité non-linéaire des cristaux étudiés et des pertes optiques en transmission du montage. En revanche, le même modèle estime que 1.3 paire de photons par seconde est produite par une structure hybride optimisée, et ce dans des conditions d'observation réalistes. Cette quantité est d'ores suffisante pour être déjà observable sur le montage expérimental, et donne l'espoir d'enfin l'observer expérimentalement à l'avenir, à condition d'éviter les obstacles mentionnés auparavant.

Toute la démarche ayant mené au dispositif expérimental pour l'observation de la SPDC a été mise à profit lors des travaux réalisés en collaboration avec M. Naruse. En effet, j'ai réalisé pour l'occasion une source de paires de photons intriqués par SPDC sur support mobile, que j'ai ensuite reliée au dispositif de détection développé précédemment au moyen de fibres optiques monomodes. Ces expériences ont de fait confirmé la détection et la caractérisation de paires de photons intriqués avec le système d'acquisition installé,

ainsi que confirmé le savoir-faire acquis lors du développement expérimental. Sur le plan scientifique, ces travaux ont démontré que lorsqu'elles sont utilisées comme ressource pour des expériences de prise de décision, des paires de photons intriqués peuvent mener à des résultats inaccessibles avec des paires de photons non intriqués, un résultat important ouvrant la voie à l'utilisation de l'intrication quantique en intelligence artificielle dans des systèmes physiques, avec potentiellement une amélioration de l'efficacité et de la fiabilité des algorithmes actuels.

Les résultats sur les structures hybrides antennes plasmoniques - cristal non-linéaire, associés à l'outil de simulation numérique, permettent d'étudier de nombreux types de structures à la fois numériquement et expérimentalement. Une extension naturelle de ce travail est donc l'étude d'autres géométries, soit du côté de la structure plasmonique (triangles, antennes en croix, fente dans un film métallique...), soit du côté du matériau non-linéaire (plusieurs cristaux à différents endroits, guide d'onde, film...). Les observations indiquent notamment qu'un cristal directement en contact avec une antenne possède une efficacité non-linéaire très importante en SHG, un résultat qui fait le lien avec les résultats obtenus sur des structures de type cœur-coquille.

La versatilité de l'outil de simulation permet également l'étude contrôlée d'autres types de nano-structures hybrides individuelles, en utilisant les résonances plasmon de surface localisées pour d'autres phénomènes voisins comme l'optique non-linéaire du troisième ordre. La seule condition requise est une description du phénomène en jeu reliant le champ électromagnétique d'excitation et les courants induits pour les phénomènes étudiés. Le montage expérimental est de plus adapté à leur observation tant que les photons générés sont dans la plage 350-1050 nm.

Du côté de la SPDC issue d'une nano-structure individuelle, les efforts d'optimisation en SHG s'avèrent être directement applicables à ce phénomène d'après le modèle théorique développé. Les simulations numériques permettent également de tenir compte de la superposition cohérente des chemins optiques possibles entre la source et les détecteurs, autrement dit de décrire l'intrication quantique. Si les travaux ultérieurs aboutissent effectivement à l'observation de SPDC avec une nano-structure hybride unique avec le dispositif expérimental développé, il sera alors possible de concevoir et optimiser une source de photons intriqués à l'échelle nanométrique, le système de détection étant capable de les mesurer et de les caractériser. À ce titre, d'autres types de structures plasmoniques hybrides peuvent être réalisées avec le même protocole de fabrication que pour les structures étudiées dans ce manuscrit, en jouant sur les résonances de plasmon de surface localisé pour favoriser certaines longueurs d'onde et/ou polarisation pour les photons générés. En cas de réussite, de tels travaux ouvriraient la porte à l'intégration de ces structures pour des applications d'optique quantique et/ou de cryptographie quantique.

Bibliographie

[1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, 1960. doi : 10.1038/187493a0.

[2] Robert W. Boyd and Barry R. Masters. Nonlinear Optics, Third Edition. *Journal of Biomedical Optics*, 14(2) :029902, 2009. doi : 10.1117/1.3115345.

[3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4) :118–119, 1961. doi : 10.1103/PhysRevLett.7.118.

[4] W. H. Louisell, A. Yariv, and A. E. Siegman. Quantum fluctuations and noise in parametric processes. I. *Physical Review*, 124(6) :1646–1654, 1961. ISSN 0031899X. doi : 10.1103/PhysRev.124.1646.

[5] J. P. Gordon, W. H. Louisell, and L. R. Walker. Quantum fluctuations and noise in parametric processes. II. *Physical Review*, 129(1) :481–485, 1963. ISSN 0031899X. doi : 10.1103/PhysRev.129.481.

[6] William G Wagner and R W Hellwarth. Quantum Noise in a Parametric Amplifier with Lossy Modes. *Physical Review*, 133(4A) :A915–A920, feb 1964. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/PhysRev.133.A915.

[7] D. A. Kleinman. Theory of optical parametric noise. *Physical Review*, 174(3) : 1027–1041, 1968. doi : 10.1103/PhysRev.174.1027.

[8] Nicolas Gisin and Rob Thew. Quantum communication. *Nature Photonics*, 1(3) : 165–171, mar 2007. ISSN 1749-4885. doi : 10.1038/nphoton.2007.22.

[9] Hoi-Kwong Lo, Marcos Curty, and Kiyoshi Tamaki. Secure Quantum Key Distribution. *Nature Photonics*, 8(July) :595, 2014. ISSN 1749-4885. doi : 10.1038/nphoton.2014.149.

[10] Paul G. Kwiat, Klaus Mattle, Harald Weinfurter, Anton Zeilinger, Alexander V. Sergienko, and Yanhua Shih. New High-Intensity Source of Polarization-Entangled Photon Pairs. *Physical Review Letters*, 75(24) :4337–4341, dec 1995. doi : 10.1103/PhysRevLett.75.4337.

[11] Ryszard Horodecki, Paweł Horodecki, Michał Horodecki, and Karol Horodecki. Quantum entanglement. *Reviews of Modern Physics*, 81(2) :865–942, 2009. ISSN 00346861. doi : 10.1103/RevModPhys.81.865.

[12] Stefanie Barz. Quantum computing with photons : Introduction to the circuit model, the one-way quantum computer, and the fundamental principles of photonic experiments. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(8) : 83001, 2015. ISSN 13616455. doi : 10.1088/0953-4075/48/8/083001.

[13] G. D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, and A. Savage. LiNbO3 : An efficient phase matchable nonlinear optical material. *Applied Physics Letters*, 5 (11) :234–236, 1964. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.1723604.

[14] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, and T. E. Gier. K x Rb 1- x TiOP O 4 : A new nonlinear optical material. *Journal of Applied Physics*, 47(11) :4980–4985, nov 1976. doi : 10.1063/1.322459.

[15] Marc Sigelle, Joseph Zyss, and Rolland Hierle. A new material for nonlinear optics : 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide. *Journal of Non Crystalline Solids*, 47 :287–289, 1982.

[16] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, and A. Zalkin. Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1968–1983, 1987. doi : 10.1063/1.339536.

[17] I. Ledoux, C. Lepers, A. Périgaud, J. Badan, and J. Zyss. Linear and nonlinear optical properties of N-4-nitrophenyl L-prolinol single crystals. *Optics Communications*, 80(2) :149–154, 1990. doi : 10.1016/0030-4018(90)90377-6.

[18] D. F. EATON. Nonlinear Optical Materials. *Science*, 253(5017) :281–287, jul 1991. ISSN 0036-8075. doi : 10.1126/science.253.5017.281.

[19] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert. Laser oscillations in nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets. *Applied Physics Letters*, 4(10) :182–184, 1964. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.1753928.

[20] P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al_2O_3. *Journal of the Optical Society of America B*, 3(1) :125, 1986. ISSN 0740-3224. doi : 10.1364/JOSAB.3.000125.

[21] Andrew C. Millard, Paul W. Wiseman, David N. Fittinghoff, Kent R. Wilson, Jeffrey A. Squier, and Michiel Müller. Third-harmonic generation microscopy by use of a compact, femtosecond fiber laser source. *Applied Optics*, 38(36) :7393, 1999. ISSN 0003-6935. doi : 10.1364/AO.38.007393.

[22] Harald Herrmann, Xu Yang, Abu Thomas, Andreas Poppe, Wolfgang Sohler, and Christine Silberhorn. Post-selection free, integrated optical source of non-degenerate, polarization entangled photon pairs. *Optics Express*, 21(23) :27981, 2013. ISSN 15585646. doi : 10.1111/evo.13031.

[23] David Pines and David Bohm. A collective description of electron interactions : II. Collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2) : 338–353, 1952. doi : 10.1103/PhysRev.85.338.

[24] H. F. Ghaemi, Tineke Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec. Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes. *Physical Review B*, 58(11) :6779–6782, sep 1998. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/PhysRevB.58.6779.

[25] M. Thomas, J. J. Greffet, R. Carminati, and J. R. Arias-Gonzalez. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Applied Physics Letters*, 85(17) :3863–3865, 2004. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.1812592.

[26] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J. P. Hugonin, S. Michaelis De Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J. J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Letters*, 13(4) :1516–1521, 2013. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl3046602.

[27] A. M. Glass, P. F. Liao, J. G. Bergman, and D. H. Olson. Interaction of metal particles with adsorbed dye molecules : absorption and luminescence. *Optics Letters*, 5(9) :368, sep 1980. ISSN 0146-9592. doi : 10.1364/OL.5.000368.

[28] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2) :163–166, may 1974. ISSN 00092614. doi : 10.1016/0009-2614(74)85388-1.

[29] J. G. Rako, J. C. Quail, and H. J. Simon. Optical second-harmonic generation with surface plasmons in noncentrosymmetric crystals. *Physical Review B*, 30(10) : 5552–5559, 1984. doi : 10.1103/PhysRevB.30.5552.

[30] Yu Zhang, Alejandro Manjavacas, Nathaniel J. Hogan, Linan Zhou, Ciceron Ayala-Orozco, Liangliang Dong, Jared K. Day, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Toward Surface Plasmon-Enhanced Optical Parametric Amplification (SPOPA) with Engineered Nanoparticles : A Nanoscale Tunable Infrared Source. *Nano Letters*, 16 (5) :3373–3378, 2016. ISSN 15306992. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b01095.

[31] Fei Zhou, Ye Liu, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia. Analytical model for optical bistability in nonlinear metal nano-antennae involving Kerr materials. *Optics Express*, 18(13) :13337, 2010. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.18.013337.

[32] Pai Yen Chen and Andrea Alù. Optical nanoantenna arrays loaded with nonlinear materials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(23) : 1–6, 2010. ISSN 10980121. doi : 10.1103/PhysRevB.82.235405.

[33] Tobias Utikal, Thomas Zentgraf, Thomas Paul, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, Markus Lippitz, and Harald Giessen. Towards the origin of the nonlinear response in hybrid plasmonic systems. *Physical Review Letters*, 106(13) :1–4, 2011. ISSN 00319007. doi : 10.1103/PhysRevLett.106.133901.

[34] Dennis Lehr, Jörg Reinhold, Illia Thiele, Holger Hartung, Kay Dietrich, Christoph Menzel, Thomas Pertsch, Ernst B. Kley, and Andreas Tännermann. Enhancing second harmonic generation in gold nanoring resonators filled with lithium niobate. *Nano Letters*, 15(2) :1025–1030, 2015. ISSN 15306992. doi : 10.1021/nl5038819.

[35] Heiko Linnenbank, Yevgen Grynko, Jens Förstner, and Stefan Linden. Second harmonic generation spectroscopy on hybrid plasmonic/dielectric nanoantennas. *Light : Science & Applications*, 5(1) :e16013, 2016. ISSN 2047-7538. doi : 10.1038/lsa.2016.13.

[36] Mario Hentschel, Bernd Metzger, Bastian Knabe, Karsten Buse, and Harald Giessen. Linear and nonlinear optical properties of hybrid metallic-dielectric plasmonic nanoantennas. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 7(1) :111–120, 2016. ISSN 21904286. doi : 10.3762/bjnano.7.13.

[37] Gustavo Grinblat, Mohsen Rahmani, Emiliano Cortés, Martín Caldarola, David Comedi, Stefan A. Maier, and Andrea V. Bragas. High-efficiency second harmonic generation from a single hybrid Zno nanowire/au plasmonic nano-oligomer. *Nano Letters*, 14(11) :6660–6665, 2014. ISSN 15306992. doi : 10.1021/nl503332f.

[38] Flavia Timpu, Nicholas R. Hendricks, Mihail Petrov, Songbo Ni, Claude Renaut, Heiko Wolf, Lucio Isa, Yuri Kivshar, and Rachel Grange. Enhanced Second-Harmonic Generation from Sequential Capillarity-Assisted Particle Assembly of Hybrid Nanodimers. *Nano Letters*, 17(9) :5381–5388, 2017. ISSN 15306992. doi : 10.1021/acs.nanolett.7b01940.

[39] Maëliss Ethis De Corny, Nicolas Chauvet, Guillaume Laurent, Mathieu Jeannin, Logi Olgeirsson, Aurélien Drezet, Serge Huant, Géraldine Dantelle, Gilles Nogues, and Guillaume Bachelier. Wave-Mixing Origin and Optimization in Single and Compact Aluminum Nanoantennas. *ACS Photonics*, 3(10) :1840–1846, 2016. doi : 10.1021/acsphotonics.6b00351.

[40] Ludovic Mayer, Abdallah Slablab, Géraldine Dantelle, Vincent Jacques, Aude-Marie Lepagnol-Bestel, Sandrine Perruchas, Piernicola Spinicelli, Alice Thomas, Dominique Chauvat, Michel Simonneau, Thierry Gacoin, and Jean-François Roch. Single KTP nanocrystals as second-harmonic generation biolabels in cortical neurons. *Nanoscale*, 5(18) :8466–71, 2013. doi : 10.1039/c3nr01251d.

[41] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3) :566–613, 1900. doi : 10.1002/andp.19003060312.

[42] Robert Goldstein. Pockels cell primer. *Laser Focus*, 34 :21, 1968.

[43] R. M. Stevenson, R. J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, and A. J. Shields. A semiconductor source of triggered entangled photon pairs. *Nature*, 439 (7073) :178–182, 2006. ISSN 14764687. doi : 10.1038/nature04446.

[44] N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem, Y. Berlatzky, J. Avron, D. Gershoni, B. D. Gerardot, and P. M. Petroff. Entangled photon pairs from radiative cascades in semiconductor quantum dots. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 243(15) : 3900–3904, 2006. ISSN 03701972. doi : 10.1002/pssb.200671523.

[45] R. Hafenbrak, S. M. Ulrich, P. Michler, L. Wang, A. Rastelli, and O. G. Schmidt. Triggered polarization-entangled photon pairs from a single quantum dot up to 30 K. *New Journal of Physics*, 9, 2007. ISSN 13672630. doi : 10.1088/1367-2630/9/9/315.

[46] M. Müller, S. Bounouar, K. D. Jöns, M. Glässl, and P. Michler. On-demand generation of indistinguishable polarization-entangled photon pairs. *Nature Photonics*, 8(3) :224–228, 2014. ISSN 17494885. doi : 10.1038/nphoton.2013.377.

[47] Daniel Huber, Marcus Reindl, Saimon Filipe Covre Da Silva, Christian Schimpf, Javier Martín-Sánchez, Huiying Huang, Giovanni Piredda, Johannes Edlinger, Armando Rastelli, and Rinaldo Trotta. Strain-Tunable GaAs Quantum Dot : A Nearly Dephasing-Free Source of Entangled Photon Pairs on Demand. *Physical Review Letters*, 121(3) :33902, 2018. ISSN 10797114. doi : 10.1103/PhysRevLett.121.033902.

[48] Alexander Ling, Antia Lamas-Linares, and Christian Kurtsiefer. Absolute rates of spontaneous parametric down conversion into a single transverse Gaussian mode. *Conference on Quantum Electronics and Laser Science (QELS) - Technical Digest Series*, pages 1–7, 2008. ISSN 10502947. doi : 10.1109/QELS.2008.4552947.

[49] Richard A Ferrell. Predicted Radiation of Plasma Oscillatons in Metal Films. *Phys. Rev.*, 111(1956) :1214–1222, 1958. doi : 10.1103/PhysRev.111.1214.

[50] U. Ch Fischer and D. W. Pohl. Observation of Single-Particle Plasmons by Near-Field Optical Microscopy. *Physical Review Letters*, 62(4) :458–461, 1989. doi : 10.1103/PhysRevLett.62.458.

[51] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*, volume 42. Cambridge University Press, Cambridge, 2012. doi : 10.1017/CBO9780511794193.

[52] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, dec 1972. doi : 10.1103/PhysRevB.6.4370.

[53] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.2360270.

[54] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover, 2 edition, 1981. ISBN 9780486139753.

[55] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908. doi : 10.1002/andp.19083300302.

[56] W. Lukosz and R. E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface I Total radiated power. *Journal of the Optical Society of America*, 67(12) :1607, dec 1977. doi : 10.1364/JOSA.67.001607.

[57] W Lukosz and R E Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface II Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *Journal of the Optical Society of America*, 67(12) :1615, dec 1977. doi : 10.1364/JOSA.67.001615.

[58] W. Lukosz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface III Radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation. *Journal of the Optical Society of America*, 69(11) :1495, nov 1979. doi : 10.1364/JOSA.69.001495.

[59] N Bloembergen and P S Pershan. Light Waves at the Boundary of Nonlinear X P —. *Physical Review*, 128(2) :606–622, 1962. doi : 10.1103/PhysRev.128.606.

[60] Sudhanshu. S. Jha. Theory of Optical Harmonic Generation at a Metal Surface. *Physical Review*, 140(6A) :A2020–A2030, dec 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A2020.

[61] Joseph Rudnick and E. A. Stern. Second-harmonic radiation from metal surfaces. *Physical Review B*, 4(12) :4274–4290, 1971. doi : 10.1103/PhysRevB.4.4274.

[62] J. E. Sipe, V. C.Y. So, M. Fukui, and G. I. Stegeman. Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces. *Physical Review B*, 21(10) :4389–4402, 1980. doi : 10.1103/PhysRevB.21.4389.

[63] A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson. Surface second-harmonic generation from metal island films and microlithographic structures. *Physical Review B*, 24(2) :849–856, 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.24.849.

[64] Martti Kauranen and Anatoly V. Zayats. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11) :737–748, nov 2012. doi : 10.1038/nphoton.2012.244.

[65] N C Panoiu, W E I Sha, D Y Lei, and G-C Li. Nonlinear optics in plasmonic nanostructures. *Journal of Optics*, 20(8) :083001, aug 2018. doi : 10.1088/2040-8986/aac8ed.

[66] Hayk Harutyunyan, Stefano Palomba, Jan Renger, Romain Quidant, and Lukas Novotny. Nonlinear Dark-Field Microscopy. *Nano Letters*, 10(12) :5076–5079, dec 2010. ISSN 1530-6984. doi : 10.1021/nl1033304.

[67] M. Grant Albrecht and J. Alan Creighton. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15) : 5215–5217, 1977. ISSN 15205126. doi : 10.1021/ja00457a071.

[68] David L Jeanmaire and Richard P. Van Duyne. Surface raman spectroelectrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84 (1) :1–20, nov 1977. ISSN 00220728. doi : 10.1016/S0022-0728(77)80224-6.

[69] C. Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie, and E. Burstein. Giant Raman scattering and luminescence by molecules adsorbed on Ag and Au metal island films. *Surface Science*, 101(1-3) :363–366, 1980. ISSN 00396028. doi : 10.1016/0039-6028(80)90631-7.

[70] Joel Gersten and Abraham Nitzan. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *The Journal of Chemical Physics*, 75(3) :1139–1152, 1981. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.442161.

[71] A. Wokaun, H. P. Lutz, A. P. King, U. P. Wild, and R. R. Ernst. Energy transfer in surface enhanced luminescence. *The Journal of Chemical Physics*, 79(1) :509–514, 1983. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.445550.

[72] Peter R. Wiecha, Marie Maxime Mennemanteuil, Dmitry Khlopin, Jérôme Martin, Arnaud Arbouet, Davy Gérard, Alexandre Bouhelier, Jérôme Plain, and Aurélien Cuche. Local field enhancement and thermoplasmonics in multimodal aluminum structures. *Physical Review B*, 96(3), 2017. ISSN 24699969. doi : 10.1103/PhysRevB.96.035440.

[73] Jian Feng Li, Chao Yu Li, and Ricardo F. Aroca. Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46(13) :3962–3979, 2017. ISSN 14604744. doi : 10.1039/c7cs00169j.

[74] Martin Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57 (3) :783–826, 1985. ISSN 00346861. doi : 10.1103/RevModPhys.57.783.

[75] Gérard Colas Des Francs, Christian Girard, and Alain Dereux. Theory of near-field optical imaging wroth a single molecule as light source. *Journal of Chemical Physics*, 117(10) :4659–4666, 2002. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1492795.

[76] Hideo Iwase, Dirk Englund, and Jelena Vučković. Analysis of the Purcell effect in photonic and plasmonic crystals with losses. *Optics Express*, 18(16) :16546, 2010. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.18.016546.

[77] Gleb M. Akselrod, Christos Argyropoulos, Thang B. Hoang, Cristian Ciracì, Chao Fang, Jiani Huang, David R. Smith, and Maiken H. Mikkelsen. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas. *Nature Photonics*, 8(11) :835–840, 2014. ISSN 17494893. doi : 10.1038/nphoton.2014.228.

[78] F. De Martini, P. Ristori, E. Santamato, and A. C.A. Zammit. Generation of second-harmonic surface plasmons in Al-quartz interface. *Physical Review B*, 23 (8) :3797–3804, 1981. ISSN 01631829. doi : 10.1103/PhysRevB.23.3797.

[79] T.T. Chen, K.U. Von Raben, D.V. Murphy, R.K. Chang, and B.L. Laube. Surface enhanced raman scattering and second-harmonic generation from CN- complexes and SO2-4 on Ag electrodes during oxidation-reduction cycles. *Surface Science*, 143 (2-3) :369–390, aug 1984. ISSN 00396028. doi : 10.1016/0039-6028(84)90548-X.

[80] Hironori Yoshida, Ryo Naraoka, Kotaro Kajikawa, Jaehoon Hwang, and Soo Young Park. Surface plasmon resonance enhanced second-harmonic generation in poled polymer thin film. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 406 :323–327, 2003. ISSN 15421406. doi : 10.1080/744818995.

[81] Chen Kai, Cemil Durak, J. R. Heflin, and Hans D. Robinson. Plasmon-enhanced second-harmonic generation from ionic self-assembled multilayer films. *Nano Letters*, 7(2) :254–258, 2007. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl062090x.

[82] W. Dickson, G. A. Wurtz, P. Evans, D. O'Connor, R. Atkinson, R. Pollard, and A. V. Zayats. Dielectric-loaded plasmonic nanoantenna arrays : A metamaterial with tuneable optical properties. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(11) :1–6, 2007. ISSN 10980121. doi : 10.1103/PhysRevB.76.115411.

[83] Jongwon Lee, Mykhailo Tymchenko, Christos Argyropoulos, Pai Yen Chen, Feng Lu, Frederic Demmerle, Gerhard Boehm, Markus Christian Amann, Andrea Alù, and Mikhail A. Belkin. Giant nonlinear response from plasmonic metasurfaces coupled to intersubband transitions. *Nature*, 511(7507) :65–69, 2014. ISSN 14764687. doi : 10.1038/nature13455.

[84] Wenjun Fan, Shuang Zhang, N. C. Panoiu, A. Abdenour, S. Krishna, R. M. Osgood, K. J. Malloy, and S. R.J. Brueck. Second harmonic generation from a nanopatterned isotropic nonlinear material. *Nano Letters*, 6(5) :1027–1030, 2006. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl0604457.

[85] Toshihiko Shibanuma, Gustavo Grinblat, Pablo Albella, and Stefan A. Maier. Efficient Third Harmonic Generation from Metal-Dielectric Hybrid Nanoantennas. *Nano Letters*, 17(4) :2647–2651, 2017. ISSN 15306992. doi : 10.1021/acs.nanolett.7b00462.

[86] Marcin Zielinski, Dan Oron, Dominique Chauvat, and Joseph Zyss. Second-harmonic generation from a single core/shell quantum dot. *Small*, 5(24) :2835–2840, 2009. ISSN 16136810. doi : 10.1002/smll.200900399.

[87] Feng Wang, Renren Deng, Juan Wang, Qingxiao Wang, Yu Han, Haomiao Zhu, Xueyuan Chen, and Xiaogang Liu. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nature Materials*, 10(12) :968–973, 2011. ISSN 14764660. doi : 10.1038/nmat3149.

[88] Ming-Liang Ren, Si-Yun Liu, Ben-Li Wang, Bao-Qin Chen, Jiafang Li, and Zhi-Yuan Li. Giant enhancement of second harmonic generation by engineering double plasmonic resonances at nanoscale. *Optics Express*, 22(23) :28653, nov 2014. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.22.028653.

[89] Ye Pu, Rachel Grange, Chia Lung Hsieh, and Demetri Psaltis. Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation. *Physical Review Letters*, 104(20) :1–4, 2010. ISSN 00319007. doi : 10.1103/PhysRevLett.104.207402.

[90] S.J Oldenburg, R.D Averitt, S.L Westcott, and N.J Halas. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288(2-4) :243–247, 1998. ISSN 00092614. doi : 10.1016/S0009-2614(98)00277-2.

[91] Hui Wang, Daniel W. Brandl, Fei Le, Peter Nordlander, and Naomi J. Halas. Nanorice : A hybrid plasmonic nanostructure. *Nano Letters*, 6(4) :827–832, 2006. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl060209w.

[92] Sarina Wunderlich and Ulf Peschel. Plasmonic enhancement of second harmonic generation on metal coated nanoparticles. *Optics Express*, 21(16) :18611, 2013. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.21.018611.

[93] Bernd Metzger, Mario Hentschel, Thorsten Schumacher, Markus Lippitz, Xingchen Ye, Christopher B. Murray, Bastian Knabe, Karsten Buse, and Harald Giessen.

Doubling the efficiency of third harmonic generation by positioning ITO nanocrystals into the hot-spot of plasmonic gap-antennas. *Nano Letters*, 14(5) :2867–2872, 2014. ISSN 15306992. doi : 10.1021/nl500913t.

[94] Heykel Aouani, Mohsen Rahmani, Miguel Navarro-Cía, and Stefan a Maier. Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna. *Nature nanotechnology*, 9(4) :290–4, 2014. ISSN 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2014.27.

[95] Deniz Turkpence, Gursoy B Akguc, Alpan Bek, and Mehmet Emre Tasgin. Engineering nonlinear response of nanomaterials using Fano resonances. *Journal of Optics*, 16(10) :105009, 2014. ISSN 2040-8978. doi : 10.1088/2040-8978/16/10/105009.

[96] Mr Singh. A review of nano-optics in metamaterial hybrid heterostructures. *Electronic, Photonic, Plasmonic, Phononic ...*, 218 :218–228, 2014. doi : 10.1063/1.4870222.

[97] Xin Liu and Dang Yuan Lei. Simultaneous excitation and emission enhancements in upconversion luminescence using plasmonic double-resonant gold nanorods. *Scientific Reports*, 5(October) :1–13, 2015. ISSN 20452322. doi : 10.1038/srep15235.

[98] Johann Berthelot, Guillaume Bachelier, Mingxia Song, Padmnabh Rai, Gérard Colas des Francs, Alain Dereux, and Alexandre Bouhelier. Silencing and enhancement of second-harmonic generation in optical gap antennas. *Optics Express*, 20(10) : 10498, 2012. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.20.010498.

[99] Martin C. Fischer, Jesse W. Wilson, Francisco E. Robles, and Warren S. Warren. Invited Review Article : Pump-probe microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 87(3), 2016. ISSN 10897623. doi : 10.1063/1.4943211.

[100] Tobias Haug, Philippe Klemm, Sebastian Bange, and John M. Lupton. Hot-Electron Intraband Luminescence from Single Hot Spots in Noble-Metal Nanoparticle Films. *Physical Review Letters*, 115(6) :1–5, 2015. ISSN 10797114. doi : 10.1103/PhysRevLett.115.067403.

[101] Dongfeng Xue and Kenji Kitamura. An estimation of nonlinear optical properties of lithium niobate family ferroelectrics by the chemical bond model. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 42 (9 B) :6230–6233, 2003. doi : 10.1143/JJAP.42.6230.

[102] D. J. Moss, J. E. Sipe, and H. M. Van Driel. Empirical tight-binding calculation of dispersion in the second-order nonlinear optical constant for zinc-blende crystals. *Physical Review B*, 36(18) :9708–9721, 1987. doi : 10.1103/PhysRevB.36.9708.

[103] Ed Ghahramani, D J Moss, and J. E. Sipe. Linear and nonlinear optical properties of (GaAs)m /(AlAs)n superlattices. *Physical Review B*, 43(11) :9269–9272, apr 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.43.9269.

[104] Gh Safarpour, M. Novzari, M.A. Izadi, and S. Yazdanpanahi. The linear and nonlinear optical properties of GaAs/GaAlAs nanowire superlattices. *Superlattices and Microstructures*, 75 :725–738, nov 2014. doi : 10.1016/j.spmi.2014.08.020.

[105] J. L. Oudar and R. Hierle. An efficient organic crystal for nonlinear optics : Methyl-(2,4-dinitrophenyl) -aminopropanoate. *Journal of Applied Physics*, 48(7) :2699–2704, 1977. doi : 10.1063/1.324120.

[106] S. X. Dou, D. Josse, and J. Zyss. Near-infrared pulsed optical parametric oscillation in N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol at the 1-ns time scale. *Journal of the Optical Society of America B*, 10(9) :1708, 1993. doi : 10.1364/JOSAB.10.001708.

[107] M. T. Manzoni, I. Silveiro, F. J.García De Abajo, and D. E. Chang. Second-order quantum nonlinear optical processes in single graphene nanostructures and arrays. *New Journal of Physics*, 17(8), 2015. doi : 10.1088/1367-2630/17/8/083031.

[108] B Boulanger, G Marnier, J P Fe, C. Bonnin, P. Villeval, and J.-J. Zondy. Absolute measurement of quadric nonlinearities from phase-matched second-harmonic generation in a single KTP crystal cut as a sphere. *Journal of the Optical Society of America B*, 14(6) :1380–1386, 1997.

[109] Michael V Pack, Darrell J Armstrong, and Arlee V Smith. Measurement of the chi2 tensors of KTiOPO4, KTiOAsO4, RbTiOPO4, and RbTiOAsO4 crystals. *Applied Optics*, 43(16) :3319–3323, 2004. ISSN 0003-6935. doi : 10.1364/AO.43.003319.

[110] Soumya Kanti Biswas, Amita Pathak, and Panchanan Pramanik. Synthesis of Nanocrystalline KTiOPO 4 Powder by Chemical Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4) :1071–1076, apr 2007. doi : 10.1111/j.1551-2916.2007.01591.x.

[111] Ludovic Mayer. *Etude de nanocristaux de KTiOPO4 émettant un signal de seconde harmonique pour l'élaboration de nanosondes.* PhD thesis, Ecole polytechnique, 2013.

[112] Sophie Brasselet, Véronique Le FloC'H, François Treussart, Jean François Roch, Joseph Zyss, Estelle Botzung-Appert, and Alain Ibanez. In situ diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy. *Physical Review Letters*, 92(20) :207401–1, 2004. doi : 10.1103/PhysRevLett.92.207401.

[113] B. Richards and E. Wolf. Electromagnetic Diffraction in Optical Systems. II. Structure of the Image Field in an Aplanatic System. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 253(1274) :358–379, 1959. doi : 10.1098/rspa.1959.0200.

[114] J Lekner. Polarization of tightly focused laser beams. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, 5(1) :6–14, 2003. doi : 10.1088/1464-4258/5/1/302.

[115] A V Kharitonov and S S Kharintsev. Strong focusing higher-order laser modes : transverse and longitudinal optical fields. *Journal of Physics : Conference Series*, 613 :012010, may 2015. doi : 10.1088/1742-6596/613/1/012010.

[116] A. Liebsch. Second-Harmonic Generation at Simple Metal Surfaces. *Physical Review Letters*, 61(10) :1233–1236, sep 1988. doi : 10.1103/PhysRevLett.61.1233.

[117] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y. R. Shen. General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces. *Physical Review B*, 33 (12) :8254–8263, jun 1986. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/PhysRevB.33.8254.

[118] Fu Xiang Wang, Francisco J. Rodríguez, Willem M. Albers, Risto Ahorinta, J. E. Sipe, and Martti Kauranen. Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film. *Physical Review B*, 80(23) :233402, 2009. doi : 10.1103/PhysRevB.80.233402.

[119] Jc Quail and Hj Simon. Second-harmonic generation from silver and aluminum films in total internal reflection. *Physical Review B*, 31(8), 1985.

[120] Guillaume Bachelier, Isabelle Russier-Antoine, Emmanuel Benichou, Christian Jonin, and Pierre-François Brevet. Multipolar second-harmonic generation in noble metal nanoparticles. *Journal of the Optical Society of America B*, 25(6) :955, 2008. doi : 10.1364/JOSAB.25.000955.

[121] G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P. F. Brevet. Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles : Local surface and nonlocal bulk contributions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(23) :1–5, 2010. doi : 10.1103/PhysRevB.82.235403.

[122] Robert Czaplicki, Hannu Husu, Roope Siikanen, Jouni Mäkitalo, Martti Kauranen, Janne Laukkanen, Joonas Lehtolahti, and Markku Kuittinen. Enhancement of second-harmonic generation from metal nanoparticles by passive elements. *Physical Review Letters*, 110(9) :1–5, 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.110.093902.

[123] Michele Celebrano, Xiaofei Wu, Milena Baselli, Swen Großmann, Paolo Biagioni, Andrea Locatelli, Costantino De Angelis, Giulio Cerullo, Roberto Osellame, Bert Hecht, Lamberto Duò, Franco Ciccacci, and Marco Finazzi. Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation. *Nature Nanotechnology*, 10(5) :412–417, 2015. doi : 10.1038/nnano.2015.69.

[124] Cristian Ciracì, Ekaterina Poutrina, Michael Scalora, and David R. Smith. Second-harmonic generation in metallic nanoparticles : Clarification of the role of the surface. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(11) :1–10, 2012. doi : 10.1103/PhysRevB.86.115451.

[125] Yong Zeng and Jerome V Moloney. Volume electric dipole origin of second-harmonic generation from metallic membrane with noncentrosymmetric patterns. *Optics Letters*, 34(18) :2844, sep 2009. doi : 10.1364/OL.34.002844.

[126] B.S. Mendoza and W.L. Mochan. Exactly solvable model of surface second harmonic generation. *Physical Review B*, 53(8) :4999–5006, 1996. doi : 10.1109/NLO.1994.470797.

[127] J I Dadap, J Shan, and T F Heinz. Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material : small-particle limit. *Journal of the Optical Society of America B*, 21(7) :1328–1347, 2004. doi : 10.1364/JOSAB.21.001328.

[128] M. Scalora, M. A. Vincenti, D. De Ceglia, V. Roppo, M. Centini, N. Akozbek, and M. J. Bloemer. Second- and third-harmonic generation in metal-based structures. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 82(4) :1–14, 2010. doi : 10.1103/PhysRevA.82.043828.

[129] Alessio Benedetti, Marco Centini, Mario Bertolotti, and Concita Sibilia. Second harmonic generation from 3D nanoantennas : on the surface and bulk contributions by far-field pattern analysis. *Optics Express*, 19(27) :26752, 2011. doi : 10.1364/OE.19.026752.

[130] Bryan Cord, Jodie Lutkenhaus, and Karl K. Berggren. Optimal temperature for development of poly(methylmethacrylate). *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6) :2013, 2007. doi : 10.1116/1.2799978.

[131] Hua He, Chao Xie, and Jicun Ren. Non-Bleaching Fluorescence of Gold Nanoparticles and Its Applications in Cancer Cell. *Anal. Chem.*, 80(15) :5951–5957, 2008. doi : 10.1021/ac8005796.

[132] Charles W. Teplin and Charles T. Rogers. Experimental example of isotropic surface second-harmonic generation : Dc-sputtered air-exposed aluminum thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(24) :1–11, 2002. doi : 10.1103/PhysRevB.65.245408.

[133] Kevin M. McPeak, Sriharsha V. Jayanti, Stephan J.P. Kress, Stefan Meyer, Stelio Iotti, Aurelio Rossinelli, and David J. Norris. Plasmonic films can easily be better : Rules and recipes. *ACS Photonics*, 2(3) :326–333, 2015. doi : 10.1021/ph5004237.

[134] S. E. Harris, M.K. Oshman, and R.L. Byer. Physical review lettkrs 1. *Physical Review Letters*, 18(18) :732–734, 1967. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.18.732.

[135] S. A. Akhmanov, V. V. Fadeev, R. V. Khokhlov, and O. N. Chunaev. Quantum noise in parametric light amplifiers. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 6 :85, 1967.

[136] Douglas Magde and Herbert Mahr. Study in Ammonium Dihydrogen Phosphate of Spontaneous Parametric Interaction Tunable from 4400 to 16 000 Å. *Physical Review Letters*, 18(21) :905–907, may 1967. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.18.905.

[137] R. L. Byer and S. E. Harris. Power and bandwidth of spontaneous parametric emission. *Physical Review*, 168(3) :1064–1068, 1968. ISSN 0031899X. doi : 10.1103/PhysRev.168.1064.

[138] Z. Y. Ou and L. Mandel. Violation of Bell's Inequality and Classical Probability in a Two-Photon Correlation Experiment. *Physical Review Letters*, 61(1) :50–53, jul 1988. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.61.50.

[139] Alessandro Fedrizzi, Thomas Herbst, Andreas Poppe, Thomas Jennewein, and Anton Zeilinger. A wavelength-tunable fiber-coupled source of narrowband entangled photons. *Optics Express*, 15(23) :15377, 2007. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.15.015377.

[140] Morgan M. Weston, Helen M. Chrzanowski, Sabine Wollmann, Allen Boston, Joseph Ho, Lynden K. Shalm, Varun B. Verma, Michael S. Allman, Sae Woo Nam, Raj B. Patel, Sergei Slussarenko, and Geoff J. Pryde. Efficient and pure femtosecond-pulse-length source of polarization-entangled photons. 24(10) :682–686, 2016. ISSN 1094-4087. doi : 10.1364/OE.24.010869.

[141] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : A new violation of Bell's inequalities. *Physical Review Letters*, 49(2) :91–94, 1982. ISSN 00319007. doi : 10.1103/PhysRevLett.49.91.

[142] C. K. Hong and L. Mandel. Theory of parametric frequency down conversion of light. *Physical Review A*, 31(4) :2409–2418, 1985. ISSN 10502947. doi : 10.1103/PhysRevA.31.2409.

[143] M. Larqué, I. Robert-Philip, and A. Beveratos. Bell inequalities and density matrix for polarization-entangled photons out of a two-photon cascade in a single quantum dot. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 77(4) :1–8, 2008. ISSN 10502947. doi : 10.1103/PhysRevA.77.042118.

[144] J. Straubel, R. Sarniak, C. Rockstuhl, and K. Słowik. Entangled light from bimodal optical nanoantennas. *Physical Review B*, 95(8) :1–9, 2017. ISSN 24699969. doi : 10.1103/PhysRevB.95.085421.

[145] Jong Chan Lee and Yoon Ho Kim. Spatial and spectral properties of entangled photons from spontaneous parametric down-conversion with a focused pump. *Optics Communications*, 366 :442–450, 2016. ISSN 00304018. doi : 10.1016/j.optcom.2015.12.050.

[146] Morgan W. Mitchell. Parametric down-conversion from a wave-equation approach : Geometry and absolute brightness. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 79(4) :1–9, 2009. ISSN 10502947. doi : 10.1103/PhysRevA.79.043835.

[147] Roy J. Glauber. The Quantum Theory of Optical Coherence. *Physical Review*, 130 (6) :2529–2539, jun 1963. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/PhysRev.130.2529.

[148] Stefan Scheel and Dirk Gunnar Welsch. Quantum theory of light and noise polarization in nonlinear optics. *Physical Review Letters*, 96(7) :1–4, 2006. ISSN 00319007. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.073601.

[149] S. Scheel and D. G. Welsch. Causal nonlinear quantum optics. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(15), 2006. ISSN 09534075. doi : 10.1088/0953-4075/39/15/S17.

[150] B. Boulanger, I. Rousseau, J. P. Fève, M. Maglione, B. Ménaert, and G. Marnier. Optical Studies of Laser-Induced Gray-Tracking in KTP. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35(3) :281–286, 1999. ISSN 00189197. doi : 10.1109/3.748831.

[151] J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, and D. M. Krol. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, 26(21) :1726, 2001. ISSN 0146-9592. doi : 10.1364/OL.26.001726.

[152] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Measurement Science and Technology*, 12(11) :1784–1794, 2001. ISSN 09570233. doi : 10.1088/0957-0233/12/11/305.

[153] B Boulanger, M M Fejer, R Blachman, and P F Bordui. Study of KTiOPO4 Gray-Tracking at 1064, 532, and 355 nm. *Applied Physics Letters*, 65(November) :2401–2403, 1994.

[154] J. P. Feve, B. Boulanger, G. Marnier, and H. Albrecht. Repetition rate dependence of gray-tracking in KTiOPO4 during second-harmonic generation at 532 nm. *Applied Physics Letters*, 70(3) :277, 1997. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.118391.

[155] B Boulanger, J P Fève, and Y Guillien. Thermo-optical effect and saturation of nonlinear absorption induced by gray tracking in a 532-nm-pumped KTP optical parametric oscillator. *Optics letters*, 25(7) :484–6, 2000. ISSN 0146-9592. doi : 10.1364/ol.25.000484.

[156] S. Wang, V. Pasiskevicius, and F. Laurell. Dynamics of green light-induced infrared absorption in KTiOPO4 and periodically poled KTiOPO4. *Journal of Applied Physics*, 96(4) :2023–2028, 2004. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1738528.

[157] J. Hirohashi, V. Pasiskevicius, S. Wang, and F. Laurell. Picosecond blue-light-induced infrared absorption in single-domain and periodically poled ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 101(3), 2007. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.2434007.

[158] Frank R. Wagner, Guillaume Duchateau, Jean-Yves Natoli, Hassan Akhouayri, and Mireille Commandré. Catastrophic nanosecond laser induced damage in the bulk of potassium titanyl phosphate crystals. *Journal of Applied Physics*, 115(24) :243102, jun 2014. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.4885435.

[159] R S Coetzee, N Thilmann, A Zukauskas, C Canalias, and V Pasiskevicius. Nanosecond laser induced damage thresholds in KTiOPO4 and Rb :KTiOPO4 at 1 mu m and 2 mu m. *2015 Conference on Lasers and Electro-Optics (Cleo)*, 5(9) :2090–2095, 2015. ISSN 2159-3930. doi : 10.1364/OME.5.002090.

[160] S. M. Hegde, K. L. Schepler, R. D. Peterson, and D. E. Zelmon. Room-temperature near IR fluorescence of high optical quality KTP. In Gary L. Wood and Mark A. Dubinskii, editors, *Proc. of SPIE*, page 65520V, apr 2007. doi : 10.1117/12.718475.

[161] Ernst Zermelo. Über eine Anwendung der Mengenlehre auf die Theorie des Schachspiels. In *Proceedings of the Fifth International Congress Mathematics*, pages 501–504, 1913.

[162] Emile Borel. La théorie du jeu et les équations intégrales à noyau symétrique. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pages 1304–1308, 1921.

[163] J. v Neumann. Zur Theorie der Gesellschaftsspiele. *Mathematische Annalen*, 100 (1) :295–320, 1928. doi : 10.1007/BF01448847.

[164] John von Neumann and Oskar Morgenstern. *Theory of Games and Economic Behavior*. Princeton University Press, 1944.

[165] Herbert Robbins. Some Aspects of the Sequential Design of Experiments. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 58(5) :527–535, 1952. doi : 10.1090/S0002-9904-1952-09620-8.

[166] Levente Kocsis and Csaba Szepesvári. Bandit Based Monte-Carlo Planning. In *Lecture Notes in Computer Science*, pages 282–293, 2006. doi : 10.1007/11871842_29.

[167] Volodymyr Kuleshov. Algorithms for the multi-armed bandit problem. *Journal of Machine Learning Research*, 1 :1–32, 2000.

[168] Dirk Bergemann and Juuso Välimäki. Cowles Foundation for Research in Economics at Yale University Bandit Problems. (1551), 2006.

[169] R.S. Sutton and A.G. Barto. Reinforcement Learning : An Introduction. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 9(5) :1054–1054, sep 1998. doi : 10.1109/TNN.1998.712192.

[170] Song Ju Kim, Masashi Aono, and Masahiko Hara. Tug-of-war model for multi-armed bandit problem. *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, 6079 LNCS :69–80, 2010. doi : 10.1007/978-3-642-13523-1_10.

[171] Song Ju Kim, Masashi Aono, and Masahiko Hara. Tug-of-war model for the two-bandit problem : Nonlocally-correlated parallel exploration via resource conservation. *BioSystems*, 101(1) :29–36, 2010. doi : 10.1016/j.biosystems.2010.04.002.

[172] J.L. Deneubourg and S Goss. Collective patterns and decision-making. *Ethology Ecology & Evolution*, 1(4) :295–311, dec 1989. doi : 10.1080/08927014.1989.9525500.

[173] Nigel R. Franks, Anna Dornhaus, Jon P. Fitzsimmons, and Martin Stevens. Speed versus accuracy in collective decision making. *Proceedings of the Royal Society B : Biological Sciences*, 270(1532) :2457–2463, 2003. doi : 10.1098/rspb.2003.2527.

[174] Dietrich Braess, Anna Nagurney, and Tina Wakolbinger. On a Paradox of Traffic Planning. *Transportation Science*, 39(4) :446–450, 2005. doi : 10.1287/trsc.1050.0127.

[175] Stefano Boldrini, Luca De Nardis, Giuseppe Caso, Mai T.P. Le, Jocelyn Fiorina, and Maria Gabriella Di Benedetto. muMAB : A multi-armed bandit model for wireless network selection. *Algorithms*, 11(2) :1–22, 2018. doi : 10.3390/a11020013.

[176] J. F. Nash. Equilibrium points in n-person games. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 36(1) :48–49, jan 1950. ISSN 0027-8424. doi : 10.1073/pnas.36.1.48.

[177] C. A. Holt and A. E. Roth. The Nash equilibrium : A perspective. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(12) :3999–4002, mar 2004. ISSN 0027-8424. doi : 10.1073/pnas.0308738101.

[178] Lifeng Lai, Hesham El Gamal, Hai Jiang, and H. Vincent Poor. Cognitive medium access : Exploration, exploitation, and competition. *IEEE Transactions on Mobile Computing*, 10(2) :239–253, 2011. doi : 10.1109/TMC.2010.65.

[179] Keqin Liu and Qing Zhao. Distributed Learning in Multi-Armed Bandit. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 58(11) :5667–5681, 2010. ISSN 1053-587X. doi : 10.1109/TSP.2010.2062509.

[180] Song-Ju Kim, Makoto Naruse, and Masashi Aono. Harnessing the Computational Power of Fluids for Optimization of Collective Decision Making. *Philosophies*, 1(3) : 245–260, 2016. doi : 10.3390/philosophies1030245.

[181] Yishay Mansour, Aleksandrs Slivkins, and Zhiwei Steven Wu. Competing Bandits : Learning under Competition. *ArXiv e-prints*, 2017. doi : 10.4230/LIPIcs.ITCS.2018.48.

[182] Arne Thesen and Laurel E Travis. Simulation for decision making : an introduction. In *Proceedings of the 21st conference on Winter simulation - WSC '89*, pages 9–18, New York, New York, USA, 1989. ACM Press. ISBN 0911801588. doi : 10.1145/76738.76740.

[183] A. Mateos, A. Jiménez, and S. Ríos-Insua. Monte Carlo simulation techniques for group decision making with incomplete information. *European Journal of Operational Research*, 174(3) :1842–1864, 2006. ISSN 03772217. doi : 10.1016/j.ejor.2005.02.057.

[184] Edward A Lee and Sanjit A Seshia. *Introduction to Embedded Systems : A Cyber-Physical Systems Approach*. 2011. ISBN 9780557708574.

[185] Song Ju Kim, Makoto Naruse, Masashi Aono, Motoichi Ohtsu, and Masahiko Hara. Decision maker based on nanoscale photo-excitation transfer. *Scientific Reports*, 3 : 1–7, 2013. ISSN 20452322. doi : 10.1038/srep02370.

[186] Makoto Naruse, Wataru Nomura, Masashi Aono, Motoichi Ohtsu, Yannick Sonnefraud, Aurélien Drezet, Serge Huant, and Song Ju Kim. Decision making based on optical excitation transfer via near-field interactions between quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 116(15), 2014. ISSN 10897550. doi : 10.1063/1.4898570.

[187] Makoto Naruse, Martin Berthel, Aurélien Drezet, Serge Huant, Masashi Aono, Hirokazu Hori, and Song Ju Kim. Single-photon decision maker. *Scientific Reports*, 5 (August), 2015. doi : 10.1038/srep13253.

[188] Makoto Naruse, Martin Berthel, Aurélien Drezet, Serge Huant, Hirokazu Hori, and Song Ju Kim. Single Photon in Hierarchical Architecture for Physical Decision Making : Photon Intelligence. *ACS Photonics*, 3(12) :2505–2514, 2016. doi : 10.1021/acsphotonics.6b00742.

[189] A Einstein, B Podolsky, and N Rosen. Phys. Rev. 47, 777 (1935) : Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete ? *Physical Review*, 47(10) :777–780, 1935. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/PhysRev.47.777.

[190] JOHN S. BELL. On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics. *Reviews of Modern Physics*, 38(3) :447–452, jul 1966. ISSN 0034-6861. doi : 10.1103/RevModPhys.38.447.

[191] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. Experimental Tests of Realistic Local Theories via Bell's Theorem. *Physical Review Letters*, 47(7) :460–463, aug 1981. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.47.460.

[192] J. S. Bell. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics Physique Fizika*, 1(3) : 195–200, nov 1964. ISSN 0554-128X. doi : 10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.1.195.

[193] J. G. Rarity and P. R. Tapster. Experimental violation of Bell's inequality based on phase and momentum. *Physical Review Letters*, 64(21) :2495–2498, may 1990. doi : 10.1103/PhysRevLett.64.2495.

[194] J. Brendel, E. Mohler, and W. Martienssen. Experimental test of Bell's Inequality for energy and time. *Europhysics Letters*, 20(7) :575–580, 1992. ISSN 12864854. doi : 10.1209/0295-5075/20/7/001.

[195] B. Hensen, H. Bernien, A. E. Dreaú, A. Reiserer, N. Kalb, M. S. Blok, J. Ruitenberg, R. F.L. Vermeulen, R. N. Schouten, C. Abellán, W. Amaya, V. Pruneri, M. W. Mitchell, M. Markham, D. J. Twitchen, D. Elkouss, S. Wehner, T. H. Taminiau, and R. Hanson. Loophole-free Bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature*, 526(7575) :682–686, 2015. ISSN 14764687. doi : 10.1038/nature15759.

[196] Hiroki Takesue and Kyo Inoue. Generation of polarization-entangled photon pairs and violation of Bell's inequality using spontaneous four-wave mixing in a fiber loop. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 70(3) :1–4, 2004. ISSN 10502947. doi : 10.1103/PhysRevA.70.031802.

[197] William H Press, Saul A Teukolsky, William T Vetterling, and Brian P Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 3rd edition, 2007.

[198] Makoto Naruse, Nicolas Chauvet, David Jegouso, Benoit Boulanger, Hayato Saigo, Kazuya Okamura, Hirokazu Hori, Aurelien Drezet, Serge Huant, and Guillaume Bachelier. Entangled photons for competitive multi-armed bandit problem : achievement of maximum social reward, equality, and deception prevention. apr 2018.

[199] Harold M Hochman and James D Rodgers. Pareto Optimal Redistribution. *American Economic Review*, 59(4) :542–557, 1969.

[200] Xi Lin Wang, Luo Kan Chen, W. Li, H. L. Huang, C. Liu, C. Chen, Y. H. Luo, Z. E. Su, D. Wu, Z. D. Li, H. Lu, Y. Hu, X. Jiang, C. Z. Peng, L. Li, N. L. Liu, Yu Ao Chen, Chao Yang Lu, and Jian Wei Pan. Experimental ten-photon entanglement. *Physical Review Letters*, 117(21) :1–6, 2016. ISSN 10797114. doi : 10.1103/PhysRevLett.117.210502.

De la génération de somme de fréquence à la fluorescence paramétrique dans des nanostructures plasmoniques hybrides

L'optique non-linéaire étudie des phénomènes capables de modifier la fréquence de la lumière incidente en s'appuyant sur la symétrie intrinsèque de certains matériaux. Le défi actuel de la miniaturisation des composants va de paire avec une perte d'efficacité à l'échelle submicrométrique. Pour résoudre ce problème, l'idée explorée au cours de cette thèse consiste à utiliser un phénomène d'oscillation collective des électrons libres d'une nanostructure en métal, appelé résonance plasmon de surface localisé. Cet effet est associé à une exaltation du champ au voisinage immédiat d'une structure plasmonique, une propriété adaptée pour augmenter l'efficacité non-linéaire d'un matériau placé non loin. Les objectifs principaux de ma thèse consistaient à fabriquer ces objets hybrides, à développer une plate-forme expérimentale polyvalente capable de réaliser différents types d'observation à l'échelle de la particule unique, puis à analyser leur génération de second harmonique (SHG). Ces travaux ont abouti à l'obtention de structures hybrides non-linéaires efficaces, dont l'intensité SHG atteint jusqu'à 100 fois celle d'une antenne plasmonique isolée et jusqu'à plus de 1000 fois celle d'un nanocristal non-linéaire unique, confirmant l'intérêt de ces structures. Nous avons aussi tenté d'observer de la fluorescence paramétrique (SPDC) dans une nanostructure individuelle, une prouesse encore inachevée dans le monde ; si nos études n'ont pas davantage abouti, elles esquissent des pistes d'amélioration pour y parvenir, et un modèle numérique innovant développé dans l'équipe annonce un rendement compatible avec des observations. Enfin, une source de photons intriqués a été développée dans le cadre d'une collaboration sur l'intelligence artificielle dans des systèmes physiques et constitue une perspective envisageable d'application pour les travaux précédents. Ces résultats ouvrent potentiellement la voie à l'amélioration de l'éfficacité et de la fiabilité des algorithmes IA actuels.

From sum frequency generation to spontaneous parametric down conversion in hybrid plasmonic nanostructures

Nonlinear optics study phenomena able to modify the frequency of incoming light by using intrinsic symmetry properties of some materials. The current challenge of component miniaturization goes with an efficiency drop at the sub-micrometer scale. To solve this issue, the idea we have explored during my PhD consists in using a collective oscillation phenomenon from free electrons in a metal structure called localized surface plasmon resonance. This effect is indeed linked to an enhancement of the electromagnetic field near a plasmonic structure, a property well suited to increase the nonlinear efficiency of a material placed beside. The main objectives of my PhD consisted in fabricating these hybrid objects, developing a versatile experimental platform able to make different kinds of observations at the single particle level, and finally analyzing their second harmonic generation (SHG). This work has managed to produce efficient nonlinear hybrid structures, whose SHG intensity is up to 100 times that of an isolated plasmonic antenna and up to 1000 times that of a single nonlinear nanocrystal, confirming the potential of this type of structures. We have also tried to detect spontaneous parametric down conversion (SPDC) in a single nanostructure, a never-achieved feat that has yet to be done ; although our study wasn't successful, it gives hints to improve experiments, even more since a cutting edge numerical model developed in our team has predicted intensities compatible with observations. Finally, an entangled photon source has been developed in the framework of a collaboration on artificial intelligence in physical systems and is a reachable perspective for potential applications of our work. These results pave the way to improving efficiency and liability of current AI algorithms.