



**HAL**  
open science

# Contrôle de front d'onde optique dans des milieux désordonnés résonants et nonlinéaires.

Gauthier Roubaud

► **To cite this version:**

Gauthier Roubaud. Contrôle de front d'onde optique dans des milieux désordonnés résonants et non-linéaires.. Optique [physics.optics]. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : . tel-03850697v1

**HAL Id: tel-03850697**

**<https://theses.hal.science/tel-03850697v1>**

Submitted on 23 Feb 2021 (v1), last revised 14 Nov 2022 (v2)

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

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

# THÈSE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique

École doctorale n°564: Physique en Île-de-France

réalisée

à l'Institut Langevin

sous la direction de Sébastien BIDAULT et Samuel GRESILLON

présentée par

## Gauthier ROUBAUD

pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ**

Sujet de la thèse :

## Contrôle de front d'onde optique dans des systèmes désordonnés résonants et nonlinéaires

sous la direction de Sébastien BIDAULT et Samuel GRESILLON

soutenue le 16 décembre 2020

devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Sophie BRASSELET	DR CNRS	Rapporteure
M <sup>me</sup> Céline FIORINI	Chercheuse CEA	Rapporteure
M <sup>me</sup> Catherine SCHWOB	PR SU	Examinatrice
M. Sébastien BIDAULT	CR CNRS	Directeur de thèse
M. Samuel GRESILLON	MCF SU	Directeur de thèse



# Remerciements

Avant de commencer ce manuscrit de thèse, je tiens à remercier les personnes m'ayant permis d'écrire ces lignes. A ce titre je souhaite remercier en premier lieu tous les personnels de l'Institut Langevin avec lesquels j'ai passé 3 ans : l'ambiance générale et la diversité scientifique des sujets étudiés sont autant de motivations et de sources d'inspiration.

Je tiens à remercier particulièrement Sébastien Bidault et Samuel Gresillon pour m'avoir fait confiance au commencement de cette thèse, puis pour m'avoir accompagné et guidé pendant ces dernières années. Grâce à vous j'ai beaucoup appris sur la méthode et la démarche scientifique. Je vous remercie également d'avoir pris le temps de m'aider et de me corriger pour l'écriture de ce manuscrit, la rédaction n'étant pas mon point fort.

Je remercie également l'ensemble des doctorants que j'ai côtoyé, car même si je suis de nature réservée, ce fut un plaisir d'être avec vous. Une pensée particulière pour Francois, mon co-bureau pendant quasiment toute cette période et qui a su tout de suite m'intégrer. Je souhaite également bon courage à Elise et Jeanne pour la dernière ligne droite.

Je remercie enfin toute l'équipe de gestion : sans vous, beaucoup de choses ne pourraient pas être faites, car les méandres de l'administration sont pour moi très complexes.

Je remercie par ailleurs ma famille qui, même si pour eux mon sujet de recherche paraît légèrement abstrait, ont toujours cherché à m'aider et m'accompagner. Également un grand merci à Pauline qui m'a supporté pendant ces trois années, même dans les moments creux, inévitables dans un doctorat.

Je termine en remerciant grandement mes rapporteurs, Sophie BRASSELET et Céline FIORINI, pour avoir pris le temps de lire ce manuscrit, ainsi que Catherine SCHWOB qui complète ce jury qui me fait l'honneur de juger ce travail.



# Préface

L'apprentissage de l'optique commence toujours par l'utilisation de milieux simples : les premiers modèles de propagation de la lumière se font pour des milieux homogènes, transparents et isotropes. Cette approche permet de largement simplifier le problème : en effet, si le matériau est homogène aussi bien à une échelle similaire à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) qu'à des échelles plus grandes devant  $\lambda$ , l'optique reste simple et l'on peut aisément appliquer les équations de Maxwell dans un milieu d'indice optique bien défini.

Mais la nature favorise le désordre et complexifie la matière à toutes les échelles. Nous rencontrons ainsi davantage de milieux désordonnés et/ou inhomogènes à des échelles similaires ou inférieures à  $\lambda$  que les situations simplistes utilisées en première approche. L'approximation de milieux homogènes, transparents et isotropes est donc limitée à des cas très précis. Un exemple simple de milieu dit complexe est le brouillard : plus ce dernier est épais plus il est difficile de distinguer des formes au travers. Pendant longtemps, ces degrés de liberté ont été vus comme des éléments rendant très difficile l'étude de la propagation de la lumière.

Pourtant, les recherches récentes ont montré que le désordre ou la structuration de la matière à des échelles similaires ou plus petites que  $\lambda$ , pouvait être particulièrement bénéfique. Elle offre en effet de nouveaux degrés de liberté : résonances avec confinement et exaltation du champ électro-magnétique dans des structures sub- $\lambda$ , degrés de liberté déterministes et contrôlables dans des milieux plus ou moins désordonnés. Ces découvertes ont mené à la création de deux nouveaux domaines de recherche très actifs : la nanophotonique et l'optique des milieux complexes.

Le domaine de la nanophotonique porte son attention sur les structures sub- $\lambda$  et les exaltations du champ que des résonances localisées produisent. Le domaine de l'optique des milieux complexes s'intéresse à la propagation de la lumière dans des milieux possédant des variations désordonnées de la permittivité électrique sur des échelles similaires ou inférieures à  $\lambda$  et permettant de contrôler cette propagation par contrôle de front d'onde. Ces deux domaines seront présentés dans le chapitre d'introduction.

---

Malgré un constat initial semblable, ces deux domaines sont généralement hermétiques : les milieux complexes sont composés de diffuseurs non résonnants et linéaires tandis que la nanophotonique concerne des échantillons résonnants mais ordonnés. Ma thèse s'inscrit donc à l'interface de ces deux domaines : l'objectif est de profiter des exaltations du champ par des résonateurs sub- $\lambda$  dans une géométrie désordonnée pour exploiter ces nouveaux degrés de liberté. Je vais donc m'intéresser à optimiser, par contrôle de front d'onde, les interactions non linéaires entre la lumière et la matière dans des systèmes nanophotoniques désordonnés et résonnants. Pour cela, ce manuscrit se décompose en 5 parties.

Je vais dans un premier temps présenter ces dits milieux désordonnés et les techniques de contrôle de front d'onde qui permettent de contrôler spatialement et temporellement la lumière. Je présenterai ensuite les résonances associées à l'interaction de la lumière avec la matière à l'échelle nanométrique en commençant par des matériaux plasmoniques avec les plasmons localisés puis en terminant par les diélectriques avec les résonances de Mie. Je présenterai également un autre type de résonances plasmonique : les plasmons de surface propagatifs qui seront indispensables pour la réalisation des expériences. Après avoir parlé de l'origine des effets non linéaires, je ferai un état de l'art de l'étude du contrôle de front d'onde et des phénomènes d'optique non linéaire dans ces milieux plasmoniques et diélectriques qui permettent notamment d'exalter les émissions non linéaires. J'insisterai notamment sur les surfaces plasmoniques désordonnées en or qui sont nos principaux matériaux d'étude : ils possèdent la caractéristique d'avoir à la fois des résonances plasmoniques localisées et délocalisées.

Dans le deuxième chapitre, je présenterai les méthodes expérimentales. Je décrirai le signal de luminescence non linéaire émis par une surface plasmonique que nous utiliserons. Ce signal est en effet émis lorsque le champ local est exalté et est donc sensible aux modes plasmoniques localisés et délocalisés présents sur nos échantillons. Le montage optique sera présenté : grâce au modulateur spatial de lumière, il permet le contrôle spatial de la phase d'une impulsion femtoseconde à 800 nm à la surface de mes échantillons. Cette impulsion se couplera aux modes plasmoniques délocalisés ce qui me permettra d'en contrôler la phase.

Dans le chapitre 3, je présenterai la méthode et les résultats de l'exal-

tation de la luminescence non linéaire en un point cible de la surface d'or. En utilisant un processus d'optimisation itératif, la phase de l'impulsion sera modulée afin d'exalter cette émission non linéaire. Pour comprendre l'origine de cette exaltation, une surface homogène de fluorescéine sera utilisée afin d'étudier l'influence des fluctuations de l'intensité d'excitation.

Dans le chapitre 4, nous étudierons l'intérêt des modes délocalisés en variant la taille de la zone de l'échantillon contrôlée en phase ainsi que la morphologie de l'échantillon. Cela nous permettra de comparer nos facteurs d'exaltation de la luminescence non linéaire à un modèle phénoménologique en considérant que l'optimisation est due à des interférences constructives des modes délocalisés au point cible. Je présenterai ensuite une méthode d'imagerie statistique qui permet de cartographier les modes localisés et la densité de modes délocalisés de façon simultanée sur une surface plasmonique désordonnée.

Dans le chapitre 5, je présenterai les résultats préliminaires de la caractérisation de résonateurs diélectriques non linéaires fabriqués par une méthode utilisable à grande échelle. En particulier, je donnerai les spectres de diffusion en champ sombre ainsi que les spectres d'émission non linéaire lorsque les résonateurs sont excités par une impulsion femtoseconde à 810 nm.

Dans un chapitre 6 de conclusion, je résumerai les résultats principaux de cette étude avant de décrire les nombreuses perspectives ouvertes par ce travail.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Préface</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Contrôle de front d'onde optique dans un milieu complexe . . .	1
1.1.1 La propagation de la lumière dans un milieu désordonné	1
1.1.2 Contrôler la répartition spatiale de la lumière . . . . .	5
1.1.3 Contrôler temporellement la lumière . . . . .	9
1.2 Confiner la lumière aux échelles nanométriques . . . . .	13
1.2.1 Polarisabilité de nano-particules . . . . .	14
1.2.2 Résonance plasmon localisée . . . . .	17
1.2.3 Résonances de Mie . . . . .	22
1.2.4 Résonance plasmon de surface propagatif . . . . .	27
1.3 Interactions lumière-matière non linéaires . . . . .	32
1.3.1 L'origine des effets non linéaires . . . . .	32
1.3.2 Généralisation aux effets non linéaires cohérents . . . . .	34
1.4 État de l'art . . . . .	37
1.4.1 Milieux désordonnés plasmoniques . . . . .	37
1.4.2 Contrôle de front d'onde sur des systèmes plasmoniques détéministes . . . . .	42
1.4.3 Optique non linéaire dans des résonateurs de Mie . . . . .	46
1.4.4 Contrôle de front d'onde pour optimiser des processus optiques non linéaires . . . . .	49
1.5 Objectifs : Contrôler le champ proche en champ lointain pour optimiser les effets non linéaires . . . . .	51
<b>2 Méthodes expérimentales : signal non linéaire et montage optique</b>	<b>53</b>

2.1	La luminescence non linéaire (NPL) pour observer les champs locaux exaltés . . . . .	53
2.1.1	Luminescence non linéaire dans les nano-structures en or	53
2.1.2	Caractériser le champ proche d'une antenne plasmonique par la NPL . . . . .	59
2.1.3	Échantillon . . . . .	61
2.2	Montage expérimental . . . . .	65
2.2.1	Les éléments de contrôle d'une impulsion femtoseconde	65
2.2.2	Montage optique . . . . .	69
2.3	Caractérisation . . . . .	72
2.3.1	Observation de la NPL . . . . .	72
2.3.2	Diffraction par le SLM . . . . .	74
2.3.3	Mesure de la réponse impulsionnelle . . . . .	77
2.3.4	Mesure de la stabilité mécanique . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Optimisation de la NPL sur un dépôt d'or à la percolation</b>	<b>83</b>
3.1	Optimisation de la NPL sur or . . . . .	83
3.1.1	Principe d'optimisation . . . . .	83
3.1.2	Résultats d'optimisation . . . . .	89
3.1.3	Discussion . . . . .	93
3.2	Identifier l'origine de l'optimisation de la NPL . . . . .	95
3.2.1	Utilisation d'un échantillon de fluorescéine . . . . .	95
3.2.2	Optimisation sur un film de fluorescéine . . . . .	96
3.2.3	Ré-affichage sur fluorescéine après optimisation . . . . .	98
3.2.4	Conclusion . . . . .	102
3.3	Caractéristiques de la zone de NPL optimisée . . . . .	103
3.3.1	Déplacement après optimisation . . . . .	103
3.3.2	Dimension de la zone NPL optimisée . . . . .	105
3.3.3	Influence de la dérive mécanique sur les optimisations .	106
<b>4</b>	<b>Une optimisation permise par l'interférence de modes plasmoniques délocalisés</b>	<b>109</b>
4.1	Variation de la zone contrôlée en phase . . . . .	110
4.1.1	Variation de la taille de la zone contrôlée en phase sur l'optimisation . . . . .	110
4.1.2	Comparaison à un modèle phénoménologique . . . . .	116
4.2	Impact de la morphologie de l'échantillon sur l'optimisation . .	122
4.3	Imagerie statistique de modes plasmoniques . . . . .	128
4.3.1	Quantifier la variabilité du signal non linéaire . . . . .	128

4.3.2	Cartographier les modes localisés et délocalisés . . . . .	135
<b>5</b>	<b>Résonateurs optiques diélectriques non linéaires</b>	<b>141</b>
5.1	Résonateurs de Mie en Si . . . . .	142
5.2	Résonateurs de Mie en GaP . . . . .	153
5.3	Données préliminaires sur des clusters de résonateurs en silicium	157
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>161</b>



# Chapitre 1

## Introduction

Depuis une quinzaine d'année, l'étude de la propagation de la lumière dans des milieux désordonnés diffusants a connu une très grande croissance : depuis les premières techniques d'imagerie médicale comme l'Optical Coherence Tomography (OCT) dans les années 1990 se basant sur des techniques d'interférométrie [1] à la création de lentille parfaite [2] dans les années 2010.

Je vais dans une première partie montrer que si la propagation de la lumière dans de tels milieux est par définition complexe, le développement des modulateurs spatiaux de lumière montrent que ces milieux fournissent de nouveaux degrés de liberté à exploiter.

Les principes utilisés pour le contrôle de la lumière dans les milieux diffusants ne prenant en compte que le champ moyen et ayant comme échelle caractéristique la longueur d'onde ( $\lambda$ ), je vais ensuite développer la réponse optique de structures nanométriques à une excitation électro-magnétique présentant des phénomènes de confinement et d'exaltation du champ à des échelles sub-lambda.

Après un bref rappel des phénomènes d'optique non linéaire, je ferai un état de l'art des milieux désordonnés résonants et des exaltations des émissions non linéaires associées. Ceci me permettra d'introduire les objectifs de mon projet de thèse.

### 1.1 Contrôle de front d'onde optique dans un milieu complexe

#### 1.1.1 La propagation de la lumière dans un milieu désordonné

Alors que la propagation de la lumière est initialement étudiée dans des milieux homogènes, transparents et isotropes, ces matériaux sont davantage l'exception que la règle. Au contraire, nous rencontrons quotidiennement des

milieux où l'indice de réfraction varie à des échelles similaires ou plus petites que la longueur d'onde : milieux biologiques, émulsions, suspensions. Dans de nombreux cas, on peut considérer ces matériaux comme un ensemble de diffuseurs dont l'indice de réfraction est différent du milieu homogène environnant.

Dans cette partie, nous allons considérer des milieux complexes dont la diffusion est élastique et cohérente : lorsque la lumière rencontre un diffuseur il n'y a pas d'échange d'énergie, la longueur d'onde diffusée est donc la même que celle incidente et seule la direction de propagation est modifiée.

Le comportement de la lumière par rapport à des diffuseurs est décrit complètement par la théorie de Mie, lorsque les diffuseurs sont sphériques [3]. Pour un champ électro-magnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et des diffuseurs de taille  $a \ll \lambda$ , la théorie peut être simplifiée et est bien approximée par le régime de diffusion de Rayleigh. Ces théories permettent de décrire la lumière lorsqu'elle rencontre un diffuseur unique : pour décrire les milieux complexes, il faudrait alors résoudre ces équations pour le nombre total de diffuseurs qui peut atteindre le million, ce qui n'est alors pas raisonnable. L'objectif est d'obtenir une vue d'ensemble de la propagation de la lumière dans ces milieux. A cette fin on peut définir trois régimes [4] (figure 1.1) :

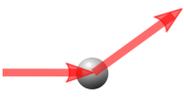
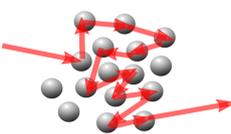
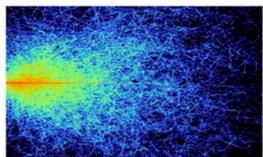
Echelle	Microscopique	Mesoscopique	Macroscopique
illustration			
Interprétation physique	Diffusion simple	Diffusion multiple	Propriétés de transport
Longueur typique	taille du diffuseurs	libre parcours moyen de transport	Dimension du milieu L

FIGURE 1.1 – Diffusion de la lumière à différentes échelles. A l'échelle microscopique la lumière est simplement diffusée et la direction et amplitude de diffusion se calculent avec la théorie de Mie. A l'échelle mésoscopique il existe une diffusion multiple . Dans le régime macroscopique l'intensité moyenne est gouvernée par une équation de diffusion, illustration tirée de [5]

Microscopique : les phénomènes ont une échelle semblable à la longueur d'onde et sont décrits par l'équation d'onde provenant des équations de Maxwell. La solution exacte ne peut cependant pas être obtenue pour des milieux où l'indice optique est trop complexe à décrire rigoureusement (il est impos-

sible de connaître la position de tous les diffuseurs pour y calculer l'équation de propagation en chaque point).

Mesoscopique : Sur des échelles correspondantes au libre parcours moyen de transport ( $l_t$ , représentant la longueur nécessaire afin que la direction de diffusion soit totalement aléatoire), le transport de la lumière peut être décrit par une équation de transfert radiatif (voir ci dessous). Le libre parcours moyen de transport s'écrit  $l_t = \frac{l_s}{1-g}$ , où  $l_s$  est le libre parcours moyen de diffusion correspondant à la distance moyenne entre deux évènements de diffusion et  $g$  caractérise l'anisotropie du milieu. On peut considérer un exemple simple où les diffuseurs ne modifient que très légèrement la direction du flux d'énergie (forte anisotropie de diffusion,  $g \simeq 1$ ). Dans ce cas il faudra de nombreux évènements de diffusion avant que la direction du flux ne perde l'information de sa direction incidente et  $l_t$  est alors largement supérieur à  $l_s$ . A l'inverse si la diffusion est isotrope ( $g \simeq 0$ ), le premier évènement de diffusion suffira à rendre aléatoire la direction de propagation du flux et  $l_t = l_s$

Macroscopique : Sur des distances beaucoup plus grandes que le libre parcours moyen de transport, typiquement la taille de l'échantillon, l'équation de transport et l'approximation de la diffusion permettent de calculer le comportement de grandeurs moyennes comme l'intensité.

Afin d'éviter le calcul de l'ensemble des équations pour tous les diffuseurs, ce qui nécessiterait une trop grande puissance de calcul, nous pouvons approcher le problème en dérivant une équation de transport à partir de l'équation d'onde dans le domaine macroscopique. Cette méthode implique de négliger la nature ondulatoire de la lumière mais permet de comprendre la propagation à l'échelle macroscopique : on obtient alors l'équation de transfert radiatif (RTE, Radiative Transfer Equation, ETR en français) [6].

La dérivation complète à partir de l'équation d'onde sort du cadre de cette étude et je vais uniquement rappeler le résultat phénoménologique concernant la propagation de la luminance  $L(r, \vec{u}, t)$  à une position  $r$ , dans une direction  $\vec{u}$  et à un temps  $t$ . Cette luminance peut se décomposer en une partie dite balistique et une autre dite diffuse. En régime stationnaire on obtient une diminution de la luminance au fur et à mesure de la propagation suivant une loi de Beer-Lambert pour la partie balistique :

$$L(r, \vec{u}_0, t) = L(0, \vec{u}_0, t) e^{-\frac{r}{l_e}} \quad (1.1)$$

où  $l_e = \frac{1}{\mu_e}$  est appelée longueur d'extinction. Le coefficient d'extinction  $\mu_e$

correspond à la somme des coefficients d'absorption  $\mu_a$  et de diffusion  $\mu_s$  par le milieu :  $\mu_e = \mu_a + \mu_s$ . Si on néglige l'absorption, la décroissance de la luminance balistique est exponentielle avec comme longueur caractéristique le libre parcours moyen de diffusion  $l_s = \frac{1}{\mu_s}$ . Différents régimes apparaissent en fonction de l'épaisseur du milieu  $L$  :

- $L \ll l_s$  : régime balistique
- $L \simeq l_s$  : régime de diffusion simple
- $L \gg l_s$  : régime de diffusion multiple.

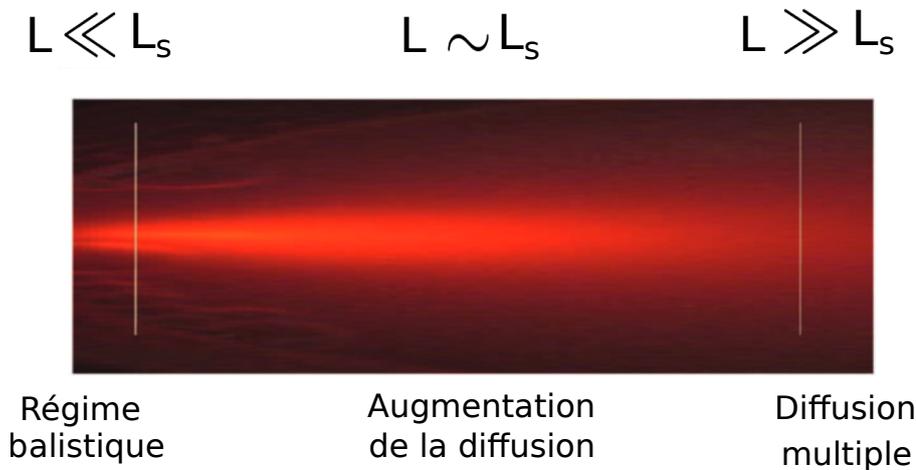


FIGURE 1.2 – Propagation de la lumière dans un milieu diffusant. En fonction de l'épaisseur traversée différents régimes sont observables. Illustration adaptée de [7]

La figure 1.2 illustre les différents régimes de propagation de la lumière à travers un milieu diffusant. Dans le régime balistique, la lumière a subi en moyenne moins d'un évènement de diffusion : la lumière balistique (les photons n'ayant subi aucun évènement de diffusion) est encore détectable et il est ainsi possible de discerner des formes à travers un tel milieu. Plus l'épaisseur du milieu augmente plus le nombre d'évènements de diffusion augmente, jusqu'au régime de diffusion multiple. A ce moment, seule la lumière diffusée est accessible et il est impossible d'observer le moindre objet à travers un tel milieu. C'est par exemple le résultat obtenu en éclairant la main avec de la lumière : on perçoit bien en transmission un halo rouge mais impossible de discerner les os.

Nous venons de voir que la complexité des matériaux dans la nature rend l'étude et la compréhension de la propagation de la lumière très intéressante car de nombreux régimes différents peuvent apparaître. Si le régime de diffusion multiple empêche l'observation d'objets à travers un milieu diffusant

épais, en considérant la nature ondulatoire de la lumière et notamment ses propriétés de cohérence, nous allons voir qu'en contrôlant le front d'onde en entrée du matériau, il est possible de contrôler la répartition spatiale de la lumière à sa sortie.

### 1.1.2 Contrôler la répartition spatiale de la lumière

Nous allons parler dans cette partie de la figure d'interférence observée à travers un matériau complexe [8] et montrer que cette figure d'interférence peut être contrôlée grâce à la phase de l'onde incidente.

Pour cela, nous allons considérer l'éclairement d'un matériau complexe par une onde monochromatique cohérente, par exemple un laser. En se plaçant en régime de diffusion multiple, seul le régime de diffusion persiste : l'image obtenue à la sortie du matériau n'est alors plus un laser collimaté mais une figure possédant de fortes fluctuations spatiales d'intensité totalement aléatoires : c'est une figure dite de speckle (figure 1.3).

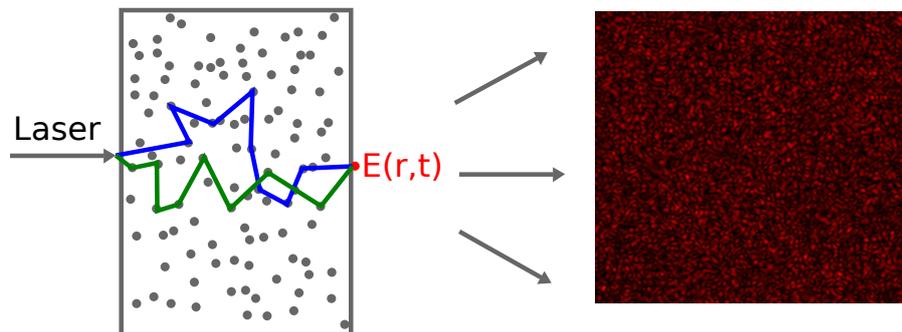


FIGURE 1.3 – Figure de speckle obtenue en éclairant un milieu diffusant par un faisceau chromatique cohérent en régime de diffusion multiple. Deux séquences de diffusion interférant au point  $\vec{r}$  sont représentées.

Pour décrire un tel comportement on considère que chaque mode de l'onde incidente suit une séquence de diffusion correspondant à l'ensemble des événements de diffusions au cours de sa propagation. Au bout de cette séquence, l'onde aura un déphasage fixé par le chemin optique de la séquence de diffusion. Chaque séquence étant différente, ce déphasage est aléatoire pour chaque mode incident.

L'intensité de l'onde diffusée après la traversée du milieu diffusant sera alors la somme cohérente de tous les chemins de diffusion et ses propriétés statistiques ont été étudiées par Joseph W. Goodman notamment [9]. On précisera simplement que la distribution d'intensité suit une loi dite statistique de

Rayleigh et possède un contraste de 1. Une figure de speckle possède donc un contraste maximal, ce qui produit ces fortes fluctuations entre des grains lumineux et des grains sombres (observables sur l'image donnée figure 1.3). L'intensité du speckle est une somme cohérente d'ondes ayant empruntées des chemins différents : il s'agit donc d'une figure d'interférences aléatoires avec un très grand nombre d'ondes. En certains points de la figure (correspondants à une position  $r$ ) les interférences seront constructives, menant à l'apparition d'un grain lumineux, tandis que pour d'autres points les interférences seront destructives (grains sombres). Le champ résultant au point ( $r$ ) peut alors être vu comme la somme d'une marche aléatoire de termes de phases représentant chaque séquence de diffusion arrivant au point  $r$  (figure 1.4).

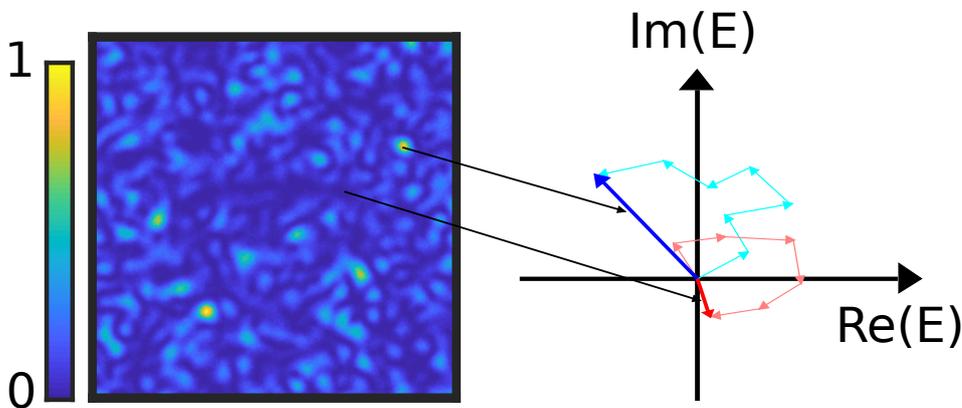


FIGURE 1.4 – Répartition aléatoire des grains sombres et brillants d'un speckle monochromatique correspondant à des interférences plus ou moins constructives que l'on peut représenter de manière simplifier par une marche aléatoire.

La précédente description est valable pour une onde monochromatique qui traverse un milieu complexe : les propriétés de ce speckle sont universelles et proviennent du maintien de la cohérence lors de la diffusion. Cependant la polarisation n'est pas conservée au cours de ces multiples diffusions : la lumière en sortie du matériau n'est plus polarisée et les deux polarisations linéaires qui la composent vont générer leur propre speckle. L'intensité totale sera alors la somme incohérente de ces deux speckles, ce qui diminue le contraste par un facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Le speckle en sortie d'un milieu diffusant semble donc complètement aléatoire. Le principe physique derrière ces interférences complexes est pourtant totalement déterministe, même s'il n'est pas exactement calculable à cause du très grand nombre de degrés de liberté. En effet, d'après le principe de

la somme cohérente de toutes les ondes provenant de séquences de diffusions différentes, il suffirait de contrôler le déphasage de chaque séquence afin de favoriser une interférence constructive. Pour cela il est nécessaire de contrôler la phase incidente sur un grand nombre de degrés de liberté, idéalement sur l'ensemble des degrés de liberté du système.

Dans les années 2000, le développement des modulateurs spatiaux de lumière (SLM, spatial light modulator) a permis de contrôler le speckle en sortie d'un matériau diffusant. Ces instruments autorisent le contrôle spatial de la phase de l'onde incidente sur un grand nombre de degrés de liberté.

La première preuve du contrôle d'un speckle fut donnée en 2007 par I. Vellekoop et A. Mosk [10]. Ils ont utilisé un laser monochromatique pour éclairer la surface d'un SLM qui était ensuite focalisé à travers un objectif de microscope dans un milieu diffusant. Après la traversée de l'échantillon la lumière diffusée est imagée sur une caméra CCD en utilisant un polariseur afin de ne détecter qu'un speckle pleinement développé provenant d'une seule polarisation. Le nombre de pixels du SLM focalisés dans le milieu donne ainsi le nombre de degrés de liberté contrôlés : cela correspond à autant de vecteur d'onde incident différents. Vellekoop et Mosk ont ensuite utilisé un algorithme d'optimisation qui maximise l'intensité en sortie du milieu diffusant pour un point particulier en façonnant le front d'onde incident sur le milieu grâce au SLM.

Dans cette expérience, lorsque le SLM n'est pas optimisé, le déphasage spatial est nul : l'onde incidente a alors un front d'onde parfaitement plan (figure 1.5-a haut). Une fois focalisée sur la face avant du milieu diffusant, l'onde est diffusée : en sortie, en imageant la surface arrière, on observe bien un speckle pleinement développé comme discuté précédemment (figure 1.5-a bas). Le speckle est ainsi parfaitement aléatoire.

Si maintenant le front d'onde est façonné grâce à un processus d'optimisation de la phase de chacun des pixels du SLM, le front d'onde ne sera plus plan mais fortement distordu. L'onde sera aussi diffusée, mais cette fois ci en sortie du milieu on observe un point très intense dans le speckle (figure 1.5-b bas). La position de ce point correspond à la position  $\vec{r}$  de l'image ou l'algorithme d'optimisation a cherché à maximiser le signal. L'algorithme détermine ainsi le meilleur masque de phase à appliquer par le SLM sur l'onde incidente afin de rendre constructives les interférences du champ au point  $\vec{r}$ . Les auteurs ont

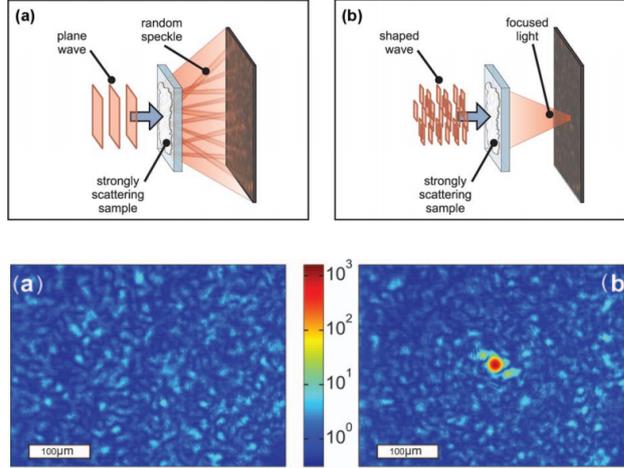


FIGURE 1.5 – Le principe de l’expérience est donné en haut, avec en bas l’image mesurée ensuite sur la caméra. Dans la configuration initiale l’onde incidente est parfaitement plane (pas de modification spatiale de la phase) et la figure d’intensité correspondante est un speckle pleinement développé (a). En utilisant l’algorithme d’optimisation le front d’onde est façonné jusqu’à observer un point très intense au centre de l’image (b), correspondant au point  $\vec{r}$  ciblé pour le processus. Figure adaptée de [10].

également montré que le facteur d’optimisation  $\eta$  (le rapport entre l’intensité du grain optimisé et l’intensité moyenne du speckle avant optimisation) variait linéairement avec le nombre de degrés de liberté contrôlés  $N$ . Dans un cas idéal on peut écrire [10] :

$$\eta = \frac{\pi}{4}(N - 1) + 1 \quad (1.2)$$

Cette première expérience montre que le contrôle de front d’onde permet de focaliser la lumière sur un point particulier en sortie d’un milieu multiplesment diffusant et a ouvert la porte à de nombreuses expériences afin de contrôler spatialement la lumière à travers ces milieux [11, 12, 13].

Ces exemples de contrôle de propagation de la lumière à travers un milieu diffusant par optimisation ont été suivis d’études déterministes. En effet, nous avons vu que les interférences aléatoires caractérisant une figure de speckle sont un phénomène entièrement déterministe : un mode à l’entrée donne un mode à la sortie. L’objectif est alors de pouvoir relier le champ EM en sortie du milieu à celui en entrée. De cette façon il ne serait plus obligatoire de passer par un processus d’optimisation pour contrôler la lumière en sortie. Pour cela une matrice de transmission (TM) a été définie comme une sous partie de l’ensemble des matrices de diffusion. Cette matrice de transmission relie le champ de sortie au champ d’entrée [14] et permet d’extraire la composante de diffusion multiple par rapport à celle de diffusion simple [15], le cône de

rétrodiffusion ou encore les corrélations en champ lointain [16, 17].

Nous voyons donc que le désordre existant à l'état naturel dans beaucoup de matériaux fournit de nouveaux degrés de liberté qui influent sur la propagation de la lumière. Le développement des SLM a alors permis de structurer le front d'onde de la lumière afin d'exploiter ces degrés de liberté de manière à contrôler spatialement la propagation de la lumière à travers ces milieux complexes. Jusqu'à présent, et dans la description physique présentée ci-dessus, les milieux en question ne possèdent pas d'absorption ni de résonances. Dans cette étude je vais donc m'intéresser à des nouveaux milieux désordonnés qui sont aussi résonants, ce qui va apporter de nouveaux degrés de liberté.

### 1.1.3 Contrôler temporellement la lumière

Nous nous sommes pour le moment intéressés à une onde purement monochromatique, mais cette approche théorique doit être complexifiée pour prendre en compte une onde EM impulsionnelle possédant une certaine largeur spectrale.

Depuis l'apparition du blocage de modes [18] dans les années 60, la durée des impulsions laser n'a cessé de diminuer [19]. Elles descendent aujourd'hui sans difficulté en dessous de la centaine de femtosecondes. La durée d'une impulsion laser est inversement proportionnelle à sa largeur spectrale : il existe une relation de Fourier entre le domaine temporel et fréquentiel [20]. Les impulsions femtosecondes atteignent des largeurs spectrales de bande passante  $\Delta\lambda/\lambda_0 = 0.02$ . Ainsi, pour étudier des impulsions ultracourtes, indispensables pour observer de fortes interactions non linéaires, il est nécessaire d'étudier la propagation d'une onde composée de nombreuses longueurs d'onde : chaque composante spectrale ayant sa propre vitesse de phase, l'onde va alors subir une dispersion au cours de la propagation et de nouveaux degrés de liberté vont apparaître.

Tandis que la mesure de  $E(t)$  est difficile pour des impulsions ultracourtes, due à l'incapacité des détecteurs optiques d'avoir une résolution temporelle suffisante, la mesure de  $E(\omega)$  peut se faire dans le domaine fréquentiel. Les grandeurs temporelles et fréquentielles sont reliés par une transformée de fourrier. Pour décrire  $E(\omega)$  il est nécessaire de connaître l'amplitude  $|E(\omega)|$  et la phase spectrale  $\phi(\omega)$ . Les impulsions les plus courtes sont obtenues lorsque la phase est plate : l'impulsion est alors dite à la limite de Fourier [21].

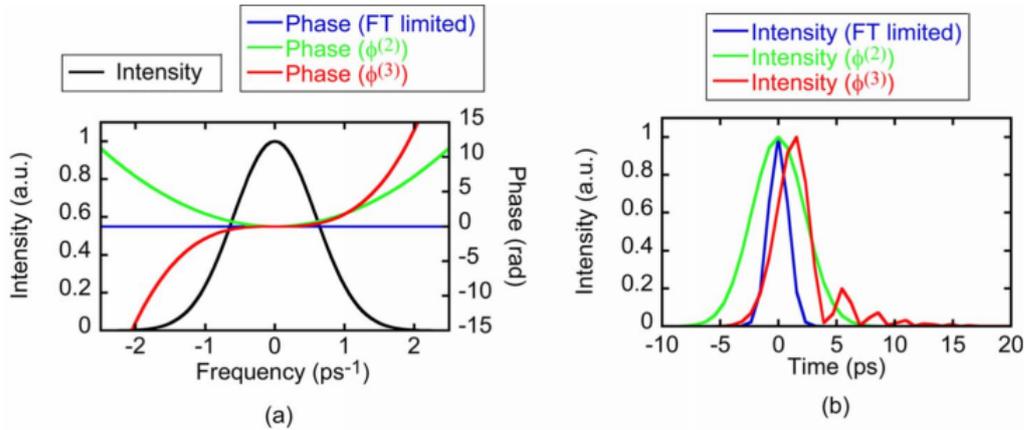


FIGURE 1.6 – Représentation de l’amplitude  $|E(\omega)|$  (en noir) et de la phase  $\phi(\omega)$  (en couleur) dans le domaine fréquentielle pour trois motifs de phase différents (a), puis représentation des trois impulsions temporelle associées (b). Adaptée de [21]

L’impulsion ultra-courte correspond à la somme cohérente de ses différentes composantes spectrales : si celles-ci ont toutes la même phase (on dit bloquées) l’impulsion sera la plus courte (en bleu figure 1.6). Si la phase relative entre les différentes composantes varie, le temps  $t$  pendant lequel l’interférence constructive permet l’impulsion ne sera pas aussi singulier, ce qui élargit l’impulsion (et l’amplitude maximale diminue). On voit par ailleurs que pour certains ajustements de variations de phase entre les composantes spectrales il est possible de déplacer temporellement l’impulsion (en rouge sur le graphique).

La phase spectrale joue donc un rôle essentiel dans la forme temporelle des impulsions ultra-courtes. Or cette phase spectrale peut varier lors de la propagation de l’onde : pour chaque composante fréquentielle  $\omega$  de l’impulsion, la phase spectrale augmente de  $k(\omega)z$  au bout d’une distance  $z$ . Ainsi, la propagation à travers un milieu complexe va modifier la phase spectrale puisque le milieu diffusant va répondre différemment pour chaque composante. L’impulsion initiale sera alors élargie et déformée à la traversée du milieu désordonné et le speckle que l’on obtient à la sortie n’est pas seulement spatial mais spatio-temporel, à savoir des variations aléatoires de l’intensité avec le temps et l’espace (figure 1.7).

Dans un cas de diffusion multiple sans aucun contrôle de phase, ce speckle spatio-temporel est la manifestation de la décohérence temporelle des composantes spectrales de l’impulsion : puisqu’elles ne sont plus reliées entre elles par une relation linéaire comme à l’entrée sur le matériau, leur résultante sera

une impulsion allongée temporellement [22, 23].

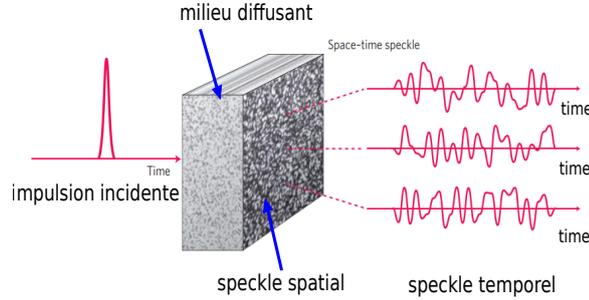


FIGURE 1.7 – Une impulsion à travers un milieu diffusant crée un speckle spatio-temporel : chaque grain du speckle spatial possède des variations aléatoires d’intensité en fonction du temps. Adaptée de [24].

La mesure de la distribution du temps d’arrivée des photons à travers le milieu diffusant permet de calculer un temps caractéristique  $\tau_m$  qui représente la moyenne temporelle du confinement d’un photon dans le milieu [22]. Ce temps  $\tau_m$  est directement relié à une grandeur  $\delta\lambda_m$  [23, 8] qui représente la bande passante du milieu diffusant. Cette bande passante définit l’écart spectral entre deux modes monochromatiques  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  pour que leurs speckles puissent être considérés comme indépendants.

On peut donc caractériser le nombre de modes spectraux indépendants  $N_\lambda$  par :

$$N_\lambda = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda_m} = \frac{\tau_m}{\delta t} \quad (1.3)$$

$N_\lambda$  représente le nombre de degrés de liberté spectraux [25]. La lumière transmise par une impulsion  $\Delta\lambda$  à travers un milieu de bande passante  $\delta\lambda_m$  pourra ainsi être vue comme une superposition de  $N_\lambda$  speckles incohérents. Le contraste de la lumière transmise sera  $C = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda}}$  : mesurer le contraste permet alors d’estimer le nombre de modes spectraux indépendants [26].

L’objectif est de pouvoir contrôler le speckle temporel, de la même façon qu’il est possible de contrôler le speckle spatial. En utilisant le même type de montage que dans la section 1.1.2 (c’est à dire le plan d’un SLM focalisé sur le milieu diffusant pour contrôler le front d’onde incident), mais en adaptant une détection hétérodyne, il est possible de focaliser temporellement la lumière en sortie [27]. Cette technique permet de mesurer l’amplitude transmise en fonction du délai  $\tau$  par rapport à l’arrivée de l’impulsion de référence : on obtient une trace temporelle de l’impulsion à la sortie du milieu en variant le

délagi  $\tau$  (figure 1.8-b).

L'optimisation repose sur le principe d'interférence constructive de tous les

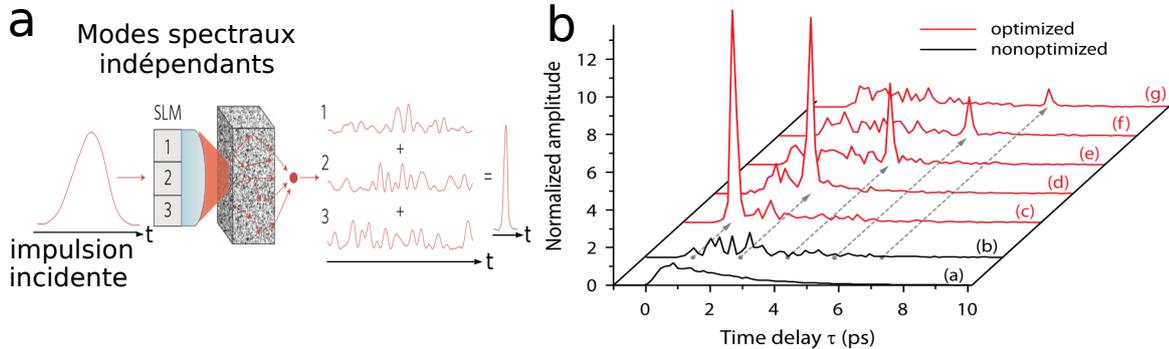


FIGURE 1.8 – (a) Principe de l'optimisation temporelle : l'impulsion incidente peut-être décomposée en  $N_\lambda$  modes spectraux indépendants contrôlés en phase par le SLM et leur somme cohérente permet alors une focalisation temporelle de l'impulsion, (b) trace temporelle de l'onde transmise en fonction du délai par rapport à l'impulsion de référence pour un front d'onde non optimisé (courbe b) et optimisé (courbes c-g). Adaptée de [28, 27].

différents modes spectraux à un instant  $t$  donné, ce qui permet d'obtenir un pic d'intensité transmise à un délai  $\tau$  fixé (figure 1.8-a). L'optimisation de la phase des pixels du SLM permet ainsi d'optimiser un pic d'amplitude transmise à un délai fixé  $\tau$  (courbes c-g, figure 1.8-b) et représente une focalisation temporelle. Pour obtenir la focalisation à un délai  $\tau$  différent, il est nécessaire de réaliser une nouvelle optimisation.

Il est également possible de réaliser ces optimisations temporelles en cherchant à optimiser un signal non linéaire à la sortie du milieu diffusant : en effet, l'intensité non linéaire est sensible à la compression temporelle de l'impulsion. L'optimisation du front d'onde, pour augmenter l'intensité non linéaire, va ainsi favoriser la somme cohérente des modes spectraux permettant une focalisation spatiale et temporelle [28]. De nombreux exemples d'optimisation spatio-temporelle existent [29, 30], ainsi que des mesures de matrices de transmission spatio-temporelle [31].

Ces différentes techniques permettent de considérer les milieux diffusants comme des dispositifs pour façonner une impulsion. Nous voyons donc que les milieux complexes ne sont plus simplement des milieux dégradant la lumière, mais grâce à leur très grand nombre de degrés de liberté, ils deviennent des outils pour mieux contrôler la lumière spatialement et temporellement. Les techniques de contrôle de front d'onde permettent d'adresser les différents degrés de liberté afin de modifier la propagation de la lumière en utilisant son interaction avec certains types de matériaux.

Si l'introduction des milieux diffusants nous a permis de complexifier la propagation de la lumière et d'en contrôler un aspect spatial et temporel, nous restons toujours sous certaines approximations. La théorie et les expériences présentées jusqu'à présent ne considèrent pas les phénomènes d'absorption ou de résonance et s'intéressent uniquement à un champ moyen. Or les champs locaux sub- $\lambda$  permettent d'exalter les processus d'optique non linéaires et ne sont pas pris en compte dans les cas précédents. Pour généraliser la compréhension de la propagation de la lumière, nous allons donc nous intéresser à l'aspect nanoscopique de la matière pour étudier ces champs locaux.

## 1.2 Confiner la lumière aux échelles nanométriques

La nanophotonique est le domaine des interactions entre la lumière et la matière structurée à l'échelle du nanomètre jusqu'à quelques centaines de nanomètres. À ces échelles inférieures, voire très petites devant la longueur d'onde, la matière possède des propriétés optiques étonnantes et autorise notamment un confinement du champ EM sur ces échelles de distances. Ce confinement va produire des champs locaux exaltés qui peuvent atteindre  $10^3$  dans le cas de nanosphères métalliques couplées [32], ce qui permet par exemple d'obtenir des exaltations de l'émission Raman de molécules placées dans ces champs locaux de l'ordre de  $10^{13}$  [33] et faire de la détection de molécules uniques.

Le développement des techniques de lithographie, permettant de façonner la matière à de si petites échelles, a ouvert le développement de nouveaux outils photoniques apportant des améliorations dans de nombreux domaines. On peut citer pour exemple l'augmentation de l'absorption par des semi-conducteurs applicable aux détecteurs ou panneaux photovoltaïques [34] ou l'exaltation d'effets non linéaires comme l'exaltation de 2 ordres de grandeurs de la génération de troisième harmonique [35].

Dans cette partie, nous allons ainsi nous intéresser aux résonances présentes dans des nanostructures métalliques et diélectriques qui offrent de nouvelles possibilités d'optimisation des interactions lumière-matière.

### 1.2.1 Polarisabilité de nano-particules

Je vais étudier la réponse d'une particule, généralement sphérique, à un champ EM en présentant un modèle quasi-statique puis dipolaire électrique et en terminant par la théorie de Mie.

Dans un premier temps nous supposons cette particule sphérique de constante diélectrique  $\epsilon_m$ , entourée d'un milieu de constante  $\epsilon_1$ , et supposée très petite devant la longueur d'onde : typiquement de rayon  $a < 0.01 \times \lambda$ .

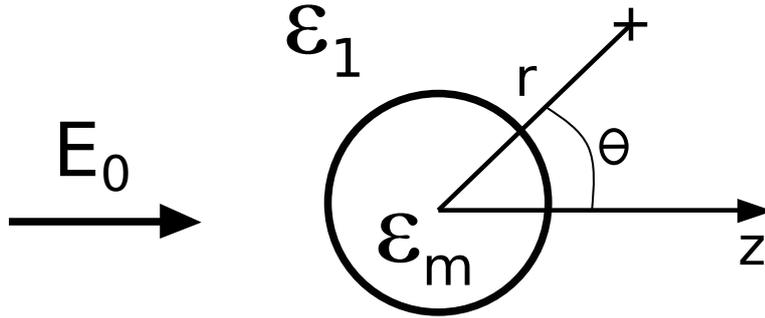


FIGURE 1.9 – Représentation et notation pour l'étude de la polarisabilité d'une particule

L'objectif est de calculer le champ EM dans ( $E_{in}$ ) et à proximité ( $E_{out}$ ) de cette sphère pour une pulsation  $\omega$ . Pour cela il faut calculer le champ de polarisation induit par la particule : un calcul détaillé peut être trouvé [36] mais je vais ici uniquement rappeler le résultat.

En considérant la particule très petite devant la longueur d'onde, nous pouvons simplifier l'approche et nous placer dans l'approximation quasi-statique ( $\lambda \rightarrow \infty$  ou de façon équivalente  $\omega \rightarrow 0$ ) : le champ EM est alors vu comme constant par la particule [36] et il faut résoudre l'équation de Laplace pour le potentiel du champ :

$$\nabla^2 \Phi_i = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{E} = -\nabla \Phi \quad (1.4)$$

avec  $i = (\text{in}, \text{out})$ . La résolution exacte de cette équation peut être obtenue [37] : dans l'approximation quasi-statique, le champ total extérieur à la particule est la superposition du champ incident appliqué et du champ d'un dipôle idéal. La nanosphère se comporte donc comme un dipôle dont la polarisation est :

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = 4\pi\epsilon_1 a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} \quad (1.5)$$

où  $\alpha_0$  est la polarisabilité quasi-statique de la nanoparticule.

Si, d'autre part, on considère le cas général d'un dipôle oscillant de polarisabilité  $\alpha$  dans un champ  $E$  oscillant, on obtient un rayonnement qui permet de définir une section efficace de diffusion et d'extinction :

$$\begin{cases} C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} \left| \frac{\alpha}{\varepsilon_1} \right|^2 \\ C_{ext} = k \operatorname{Im} \left( \frac{\alpha}{\varepsilon_1} \right) \end{cases} \quad (1.6)$$

ou  $k = \sqrt{\varepsilon_1} \frac{2\pi}{\lambda}$  est le vecteur d'onde associé au champ  $E$ . On peut noter que si la partie imaginaire de  $\varepsilon_m$  est nulle alors  $C_{ext}=0$  tandis que  $C_{sca} > 0$ . On arrive donc à un paradoxe car l'extinction mesure l'énergie totale enlevée : elle prend en compte la diffusion comme l'absorption et il est impératif que  $C_{ext} > C_{sca}$ . La polarisabilité  $\alpha_0$  obtenue par l'approximation quasi-statique ( $a \ll \lambda$ , equation 1.5) ne permet donc pas d'exprimer directement les sections efficaces d'extinction et d'absorption. Il faut ajouter un terme de dépolariation dynamique afin de respecter le théorème optique et nous placer dans l'approximation dipolaire électrique. Cette approximation dipolaire permet de considérer une sphère de rayon petit devant la longueur d'onde comme un dipôle de polarisabilité :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - i \frac{k^3}{6\pi} \alpha_0(\omega)} \quad (1.7)$$

L'utilisation de cette approximation permet de calculer  $C_{ext}$  et  $C_{sca}$  : pour les sphères de rayons très petits, la section efficace d'extinction sera alors dominée par l'absorption [37, 38, 39]. Il est également possible de traiter le cas d'ellipsoïdes afin de généraliser le système. Dans ce cas il est nécessaire de considérer l'orientation du champ suivant les 3 directions privilégiées de l'ellipsoïde de longueurs respectives  $a, b$  et  $c$ . La polarisabilité quasi-statique suivant l'axe  $j$  s'écrira :

$$\alpha_0^j = 4\pi\varepsilon_1 \frac{abc}{3L_j} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{\varepsilon_m + \frac{1-L_j}{L_j}\varepsilon_1} \quad (1.8)$$

ou  $L_j$  est un facteur géométrique caractéristique de l'ellipsoïde dans l'axe  $j$  ( $L_j = 1/3$  pour une sphère). Il faut ensuite se placer à nouveau dans l'approximation dipolaire pour exprimer les sections d'extinction et de diffusion.

Nous venons de traiter le cas de la réponse d'une particule de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  dans l'approximation dipolaire électrique. Ceci correspond à des cas où le rayon  $a$  de la particule est  $a < \lambda$ . Pour compléter cette description nous devons cependant étudier le comportement de particules dont

le rayon peut être du même ordre de grandeur que  $\lambda$  : dans ce cas, il faut retourner à la théorie de diffusion exacte, c'est à dire la théorie de Mie. En effet la théorie de Mie [40] permet de calculer la diffusion de la lumière par des sphères en décomposant le champ sur des harmoniques sphériques quel que soit le rayon de la sphère par rapport à la longueur d'onde. Ces harmoniques sont notés  $M_{pln}$  et  $N_{pln}$ , où  $n$  représente le degré et  $l$  l'ordre de la fonction de Bessel associée à l'harmonique sphérique alors que  $p$  précise la parité associée à la dépendance en sinus ou cosinus à l'angle azimutal de l'orbital considéré (e pour cosinus et o pour sinus). M représente un mode semblable à un mode transverse électrique : il n'y a pas de composante radiale du champ électrique. A l'inverse, un mode N représente un mode type transverse magnétique, sans composante radiale magnétique. [36]. On peut représenter les premiers modes harmoniques figure 1.10.

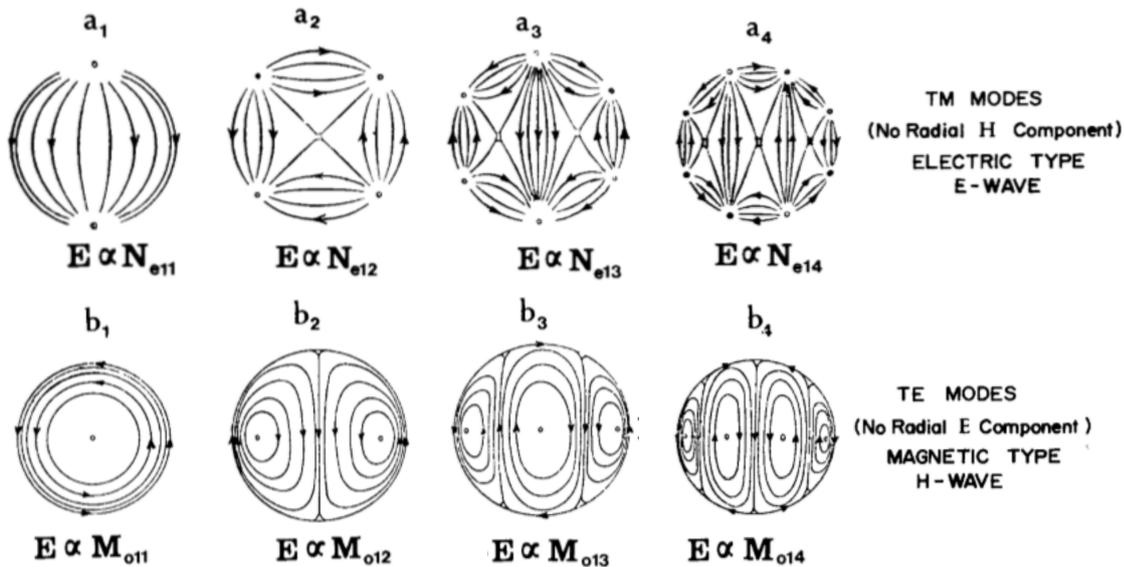


FIGURE 1.10 – Premiers modes des harmoniques sphériques. Adaptée de [36]

Dans le cas d'une particule sphérique d'indice  $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$  et de rayon  $a$ , entourée d'un milieu d'indice  $n_1$  et soumis à un champ électrique incident  $E_0$ , on peut écrire une décomposition du champ à l'intérieur de la particule  $E_1, H_1$  et du champ diffusé  $E_s, H_s$  [36] :

$$\begin{cases} E_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( c_n M_{oln}^{(1)} - i d_n N_{eln}^{(1)} \right) \\ H_1 = \frac{-k_m}{\omega \mu_m} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( d_n M_{eln}^{(1)} + i c_n N_{oln}^{(1)} \right) \end{cases} \quad (1.9)$$

$$\begin{cases} E_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( ia_n N_{eln}^{(3)} - b_n M_{oln}^{(3)} \right) \\ H_s = \frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left( ib_n N_{oln}^{(3)} + a_n M_{eln}^{(3)} \right) \end{cases} \quad (1.10)$$

ou  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  et  $d_n$  sont les coefficients associés à chaque mode et  $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$ .

Pour exemple je vais donner l'expression du coefficient  $a_n$  :

$$a_n = \frac{m^2 j_n(y) [x j_n(x)]' - j_n(x) [y j_n(y)]'}{m^2 j_n(y) [x h_n(x)]' - h_n(x) [y j_n(y)]'} \quad (1.11)$$

ou  $x = ka$ ,  $m = \frac{n_m}{n_1}$ ,  $y = mx$ , le symbol "''" marque la dérivation par rapport à l'argument de la fonction et  $j_n$  et  $h_n$  sont respectivement les fonctions de Bessel et de Neuman de degrés  $n$ . Les autres coefficients  $b_n$ ,  $c_n$ , et  $d_n$  possèdent des dénominateurs quasiment identiques. Pour un ordre  $n$  particulier, il va exister des fréquences pour lesquelles le dénominateur sera très petit : le mode associé à cet ordre sera alors dominant par rapport aux autres et on va observer des phénomènes de résonances.

Cette superposition d'harmoniques sphériques peut être interprétée comme une décomposition du champ sur des multipôles : c'est la décomposition multipolaire. En effet, on peut par exemple associer les premiers coefficients  $a$  et  $b$  à des multipôles :  $a_1$  et  $b_1$  sont respectivement des dipôles électriques et magnétiques tandis que  $a_2$  et  $b_2$  sont associés à des quadripôles électriques et magnétiques. La décomposition du champ sur ces multipôles s'écrira [41] :

$$E = E_{ED} + E_{MD} + E_{EQ} + E_{MQ} \quad (1.12)$$

où ED, EM, EQ et MQ sont le champ produit par les dipôles et quadripôles électriques et magnétiques. On peut évidemment prolonger cette décomposition sur des multipôles d'ordre plus élevé.

Ces deux approches, la théorie de Mie exacte et l'approche dipolaire électrique, nous permettent d'étudier la réponse d'une particule à un champ électro-magnétique. Nous pouvons déjà anticiper une résonance de la polarisabilité dans le cas de l'approche dipolaire électrique et nous verrons qu'il existe également des résonances pour les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  de la théorie de Mie.

### 1.2.2 Résonance plasmon localisée

En prenant l'expression de la polarisabilité quasi-statique pour une sphère (équation 1.5), on peut noter qu'une condition de résonance apparaît lorsque

$Re(\varepsilon_m) = -2\varepsilon_1$  (en considérant  $\varepsilon_1$  réel), ce qui entraîne une résonance de la section efficace d'extinction. Si le milieu environnant est un diélectrique, l'air ou l'eau par exemple, dont la constante diélectrique est positive, cette condition impose que la constante diélectrique de la sphère soit négative. Cette résonance est aussi valable dans l'approximation dipolaire, mais lorsque le rayon de la sphère augmente, la résonance est décalée vers les plus grande longueur d'onde à cause du terme de dépolarisation.

Pour trouver des matériaux dont  $Re(\varepsilon_m) < 0$ , le plus simple est de se tourner vers les métaux nobles. En effet, les premières observations d'effets nanophotoniques remontent à plusieurs siècles : les nanoparticules d'or étaient alors utilisées afin de colorer notamment les verres. Évidemment ce n'est que bien plus tard que le mécanisme physique derrière cette coloration fut compris. Cette coloration est en effet due à une résonance, appelée résonance de plasmons de surface localisés (LSPR, Localized Surface Plasmons Resonance). Il s'agit d'un phénomène optique généré par un confinement diélectrique des électrons quasi-libres qui entraîne une polarisation résonante de la particule métallique.

Nous pouvons représenter le comportement des métaux nobles, matériaux conducteurs, par des électrons quasi libres. Ces derniers se déplacent librement sous l'effet d'un champ EM et subissent une simple force d'amortissement provenant de la maille des noyaux ; c'est le modèle de Drude. En utilisant l'équation du mouvement pour le déplacement  $x$  d'un électron de charge "-e" et masse  $m_e$  en régime stationnaire  $E = E_0 e^{-i\omega t}$  soumis à un amortissement  $m_e \Gamma$  on obtient une polarisation volumique :

$$P = Np = N(-e)x = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \varepsilon_0 E \quad (1.13)$$

où  $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_e \varepsilon_0}$  est la pulsation plasma avec  $N$  la densité électronique. La constante diélectrique est alors définie par rapport au déplacement électrique  $D = P + \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 \varepsilon_m E$  et on obtient pour un métal :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.14)$$

Dans le domaine visible, correspondant à des  $\omega$  très élevés, les électrons ont trop d'inertie pour suivre les oscillations du champ  $E$  : le temps de relaxation  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  est alors très grand ce qui permet de négliger  $\Gamma \ll \omega$ . On peut alors

simplifier l'expression 1.14 en utilisant  $\omega = 2\pi c/\lambda$  :

$$\varepsilon_m = \left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2}\right) + i \left(\frac{\lambda^3}{\lambda_p^2} \frac{\Gamma}{2\pi c}\right) \quad (1.15)$$

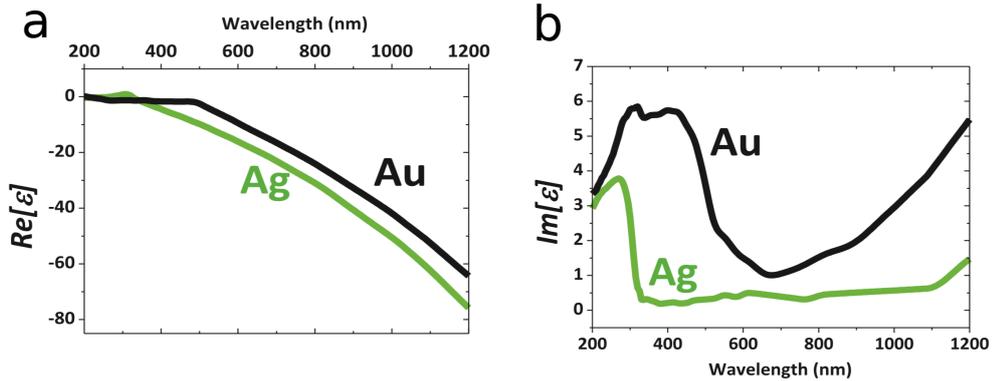


FIGURE 1.11 – Evolution de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique de l'or et de l'argent. Adaptée de [42]

On peut ainsi voir qu'au-delà de la longueur d'onde plasma, la partie réelle de la constante diélectrique de l'or et l'argent est négative, avec une décroissance très rapide (figure 1.11). Les variations de la partie imaginaire de  $\varepsilon_m$  peuvent être expliquées par ce modèle de Drude lorsque la longueur d'onde est suffisamment élevée avec une augmentation en  $\lambda^3$ , mais lorsque  $\lambda < 500\text{nm}$ , les métaux présentent de très fortes absorptions inter-bandes : il faut alors adapter le modèle et utiliser celui de Drude-Lorentz en ajoutant une force de rappel due à l'attraction des électrons par les noyaux.

Pour la suite, nous allons considérer que l'équation 1.15 est une approximation de la constante diélectrique pour les métaux nobles : la partie réelle de  $\varepsilon_m$  peut être négative. La condition de résonance,  $Re(\varepsilon_m) = -2\varepsilon_1$ , appelée résonance plasmon localisée (LSPR), dans le cas d'une sphère d'or dans l'air ( $\varepsilon_1 = 1$ ) est alors obtenue pour  $\lambda \simeq 530\text{ nm}$  (figure 1.11).

Ces résultats permettent d'expliquer la couleur des nanoparticules d'or : pour des sphères de très petit rayon c'est l'absorption qui domine dans l'extinction et l'absorption du vert donnera une couleur rouge aux particules. Si la taille des nanoparticules augmente, la résonance de la section efficace d'extinction se décale vers le jaune-orange, ce qui donne une couleur violette en transmission et jaune-orange en rétro-diffusion.

Cette résonance, qui apparaît pour des nanosphères métalliques, va induire une forte exaltation du champ local EM. En utilisant l'équation de Laplace (1.4) on peut calculer dans le cas quasi-statique le champ à la surface de la particule sphérique, dans l'axe de polarisation de  $E_0$  :

$$\frac{|E|}{|E_0|} = 3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_1} \quad (1.16)$$

Cette fois-ci, la même condition de résonance plasmonique  $Re(\varepsilon_m) = -2\varepsilon_1$  entraîne un effet d'antenne : le champ à proximité de la nanoparticule sphérique métallique sera très fortement exalté à la résonance.

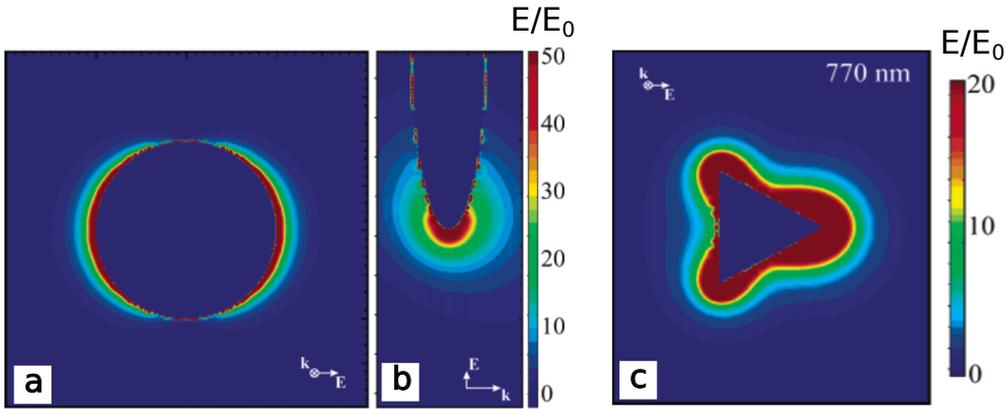


FIGURE 1.12 – Cartographie de l'exaltation du champ pour une particule ellipsoïdale métallique : coupe dans un plan perpendiculaire à la propagation, suivant le grand axe (a), et coupe dans un plan contenant  $\vec{k}$  et  $\vec{E}$  (b), cartographie de l'exaltation du champ pour une particule triangulaire métallique : coupe dans un plan perpendiculaire à la propagation (c). Adaptée de [38]

La représentation de l'exaltation du champ local à proximité d'une particule ellipsoïdale métallique (figure 1.12-a,b) permet d'observer cette forte exaltation au niveau de la surface, dans l'axe de la polarisation incidente. On repère également que cette exaltation est fortement dépendante de la forme et de la taille de la particule, les plus fortes exaltations étant associées aux rayons de courbures les plus petits (figure 1.12-c). Pour étudier des formes plus complexes il est nécessaire de simuler en électrodynamique classique les solutions des équations de Maxwell [38].

Ces très fortes exaltations du champ proche à proximité des nanostructures d'or et dans les interstices d'agrégats sont appelés des hotspots : le champ y est alors confiné et exalté de plusieurs ordres de grandeurs. Contrairement à

l'optimisation du champ EM après la traversée d'un milieu diffusant vue en section 1.1, ces zones d'exaltation sont un autre exemple de contrôle spatial de la lumière à l'échelle nanométrique par simple excitation d'une nanosphère métallique. Cela permet l'augmentation des interactions entre la lumière et la matière, notamment l'exaltation d'émission non-linéaire provenant du volume d'or.

Dans le domaine de la nanophotonique, les milieux nanostructurés métalliques occupent donc une grande place : ils possèdent des caractéristiques physiques aussi bien que chimiques favorisant des phénomènes de résonance et d'exaltation, ce qui en fait d'excellents candidats pour de nombreuses applications notamment dans le domaine biomédical [43]. C'est également pour leurs propriétés de localisation et d'exaltations que nous allons utiliser des échantillons d'or.

Cependant, les propriétés optiques des métaux vont devenir limitantes. La première limite vient de la conductivité de ces matériaux : elle est liée à une absorption non négligeable dans le domaine visible [44]. Cette absorption va entraîner un échauffement et définir un seuil de dommages : pour ces raisons, la puissance d'excitation devra être limitée, ce qui n'aide pas à l'observation d'effets non linéaires. La deuxième limite vient de l'origine même des effets non linéaires, notamment pour les ordres pairs. En effet, comme nous l'avons vu dans le calcul pour une sphère métallique, la résonance plasmonique est une résonance dipolaire électrique : la sphère d'or peut être vue comme un dipôle électrique. Or dans l'approximation dipolaire électrique, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, qui détermine la réponse non linéaire du milieu (l'origine des effets non linéaires est abordée dans le chapitre suivant), d'un milieu centrosymétrique comme les métaux plasmoniques est nulle. Dans ces milieux, les effets non linéaires d'ordres pairs seront donc généralement inexistant. Cependant cette centrosymétrie, présente dans le volume du matériau, est brisée à la surface. Ainsi pour ces métaux plasmoniques, les effets non linéaires d'ordres pairs observables proviennent essentiellement d'une susceptibilité non linéaire de surface [45], ce qui limite l'efficacité de conversion puisque le volume utile est réduit [44]. Des effets non linéaires d'ordres pairs peuvent également provenir du volume en considérant les gradients de champ dans des particules d'or qui correspondent à une réponse non locale dans le volume [46].

Enfin, ces exaltations du champ ont essentiellement lieu dans l'environnement immédiat du matériau et non dans son propre volume : en effet par leurs propriétés de conduction, le champ électrique ne pénètre pas dans le

volume de ces nano-particules. La combinaison d'une résonance uniquement dipolaire électrique, pour des particules petites devant la longueur d'onde, et la non pénétration du champ dans le volume empêchent une forte exaltation à l'intérieur. Même si cela sera suffisant pour le premier projet de ma thèse, l'efficacité de conversion non linéaire est de facto réduite.

### 1.2.3 Résonances de Mie

Nous voyons ainsi que si les métaux plasmoniques sont de bons candidats pour exalter les effets non linéaires à leur surface, ils se révèlent limités quant à leur possibilité d'émission non linéaire intrinsèque. En effet, comme dans toutes surfaces conductrices, le champ EM ne pénètre pas dans le volume des sphères métalliques ce qui empêche de profiter du volume entier. Cependant, d'autres matériaux vont présenter de fortes résonances et exaltations du champ permettant une conversion non linéaire plus efficace. Les meilleurs candidats à ce jour sont les milieux diélectriques avec un fort indice optique comme les semi-conducteurs [47] : je vais présenter ici les résonances associées à des nanoparticules diélectriques et comment elles permettent de contrôler la lumière.

Les diélectriques sont des matériaux dans lesquels les électrons ne sont pas libres mais véritablement liés aux noyaux. Sous l'effet d'un champ EM, ces nuages d'électrons vont tout de même subir un déplacement  $x$  qui peut être modélisé par un modèle dit de Lorentz : les électrons de masse  $m_e$  et de charge "-e" sont soumis à une force de rappel de constante de raideur  $k$  et un amortissement  $m_e\Gamma$ . Comme pour les métaux, la résolution de l'équation de mouvement permet de calculer la polarisabilité et d'en déduire la constante diélectrique :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (1.17)$$

avec  $\omega_p = \frac{Ne^2}{m_e\epsilon_0}$  la pulsation de plasma et  $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$  la pulsation de résonance. La partie réelle de  $\varepsilon$  s'écrit alors :

$$Re(\varepsilon) = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} \quad (1.18)$$

La figure 1.13 représente la variation de la partie réelle de la constante diélectrique ( $\varepsilon'_r$ ) en fonction de la pulsation  $\omega$ . La pulsation de résonance  $\omega_0$

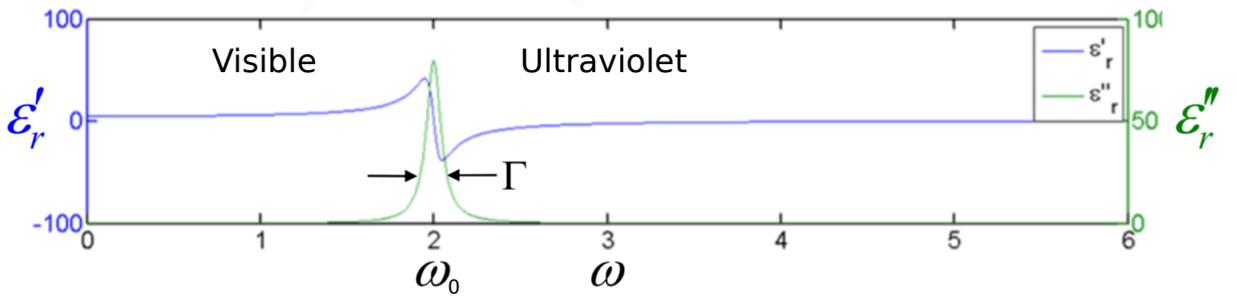


FIGURE 1.13 – Evolution de la partie réelle  $\varepsilon'_r$  et imaginaire  $\varepsilon''_r$  de la constante diélectrique pour un matériau diélectrique en fonction de la pulsation  $\omega$

des matériaux diélectriques se situe généralement dans l’ultraviolet. Dans le domaine visible on a donc  $\omega < \omega_0$  : l’absorption est quasiment nulle et la partie réelle de  $\varepsilon$  est positive.

Nous avons vu précédemment, dans le cas quasistatique, que pour obtenir une résonance de la section efficace d’extinction, il était nécessaire d’obtenir une partie réelle de la constante diélectrique négative, ce qui n’est pas possible pour les diélectriques dans le domaine visible. Pour trouver l’équivalent d’une particule sphérique métallique de constante diélectrique  $\varepsilon_m$  et de rayon  $a$  fixé, nous cherchons la constante diélectrique  $\varepsilon_{eq}$  d’une particule sphérique diélectrique de même rayon permettant d’obtenir la même résonance. En utilisant la théorie de Mie pour trouver l’équivalent diélectrique à une sphère métallique, l’étude [48] a montré que la constante diélectrique devait suivre la condition :

$$\varepsilon_{eq} = \left( \frac{9\lambda}{4\pi a} \right)^2 \frac{1 - (4\pi a/9\lambda)^2 \varepsilon_m}{1 - 2(4\pi a/9\lambda)^2 \varepsilon_m} \quad (1.19)$$

Le premier résultat est que des résonances dipolaires électriques peuvent exister même si la partie réelle de  $\varepsilon_{eq}$  est positive. Cependant, on voit que pour de très petites particules ( $a \ll \lambda$ ), il faudrait une constante diélectrique qui tende vers l’infini, ce qui est largement plus grand que les valeurs les plus élevées pour les matériaux diélectriques (environ 25 dans le domaine visible). On comprend alors que pour observer une résonance, il faut considérer une particule diélectrique de rayon  $a \simeq \lambda$  et de constante diélectrique la plus élevée possible.

Cette approche par équivalence permet d’avoir une intuition de ces résonances diélectriques, mais, pour avoir la solution exacte, il faut utiliser la théorie de Mie. Si la condition de résonances n’est pas évidente à mettre en

lumière dans l'expression du champ diffusé (équation 1.10), on peut penser à une résonance des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  en annulant le dénominateur qui est fonction de la constante diélectrique et du rayon de la particule.

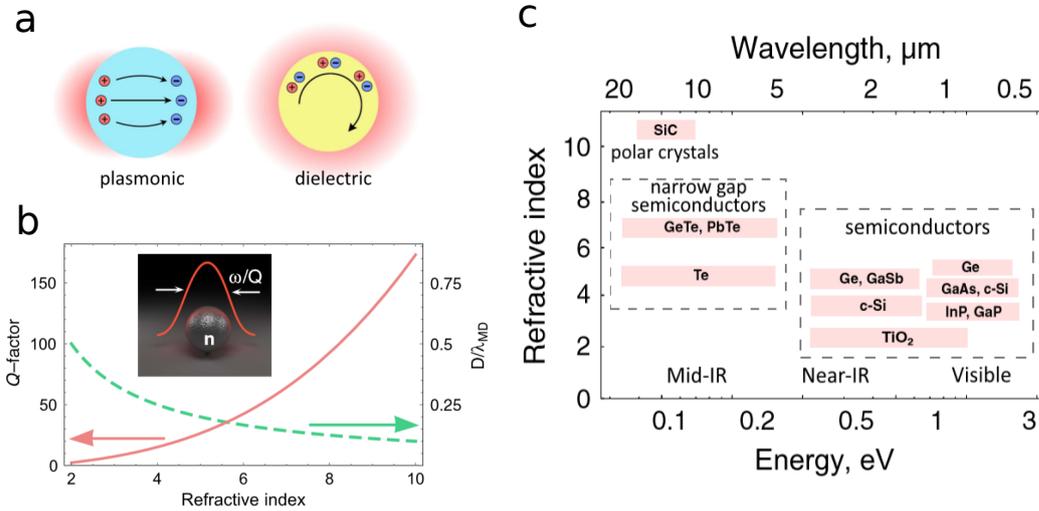


FIGURE 1.14 – (a) l'oscillation collective des électrons dans les métaux plasmoniques va créer des courants de conduction, tandis que les électrons liés des milieux diélectriques créent des courants de déplacement. (b) évolution du facteur de qualité avec l'indice optique. (c) liste non exhaustive des indices de différents milieux diélectriques, adaptée de [47].

Contrairement aux métaux plasmoniques, la résonance ne vient pas des électrons libres qui vont créer des courants de conduction, mais des électrons liés qui créent des courants de déplacement (figure 1.14-a). On peut observer l'évolution du facteur de qualité de la résonance magnétique dipolaire (figure 1.14-b) : celui-ci augmente avec l'indice optique du milieu. Il sera donc d'autant plus intéressant de travailler avec des milieux diélectriques d'indice élevé, dont certains sont proposés en figure 1.14-c. Par ailleurs l'indice optique de ces milieux est associé à un continuum de transitions interbandes, ce qui permet d'obtenir une partie réelle d'indice optique élevée mais une partie imaginaire faible. Un très bon exemple est le silicium avec un indice optique d'environ 4 dans le domaine visible.

En observant le spectre de diffusion en champ sombre de deux particules sphériques de silicium (figure 1.15-a,b), on peut observer la présence de plusieurs résonances et, en adaptant le rayon de la particule lors du calcul la section efficace de diffusion par la théorie de Mie, on peut faire correspondre les résonances expérimentales et théoriques. En traçant la section efficace de diffusion multipôle par multipôle, on peut identifier chaque résonance à son

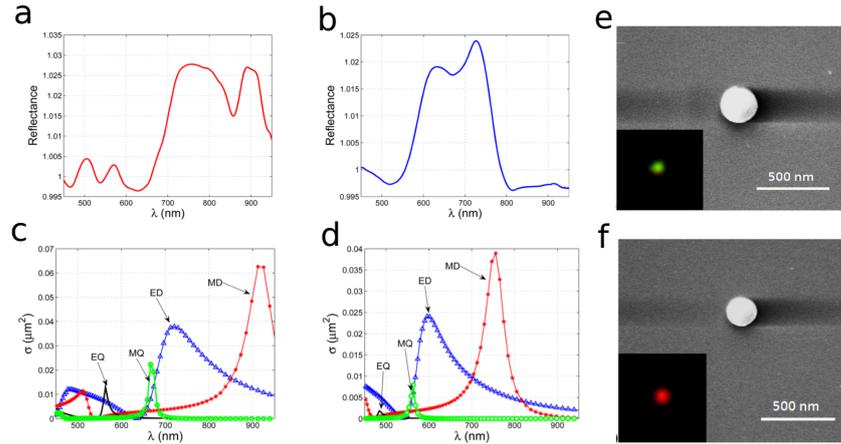


FIGURE 1.15 – (a) et (b) spectre de diffusion en champ sombre de particules sphériques de silicium de diamètre respectif 131 nm et 104 nm dont une image MEB et champ sombre est donnée respectivement (e) et (f). (c) et (d) contribution des différents multipôles à la section efficace de diffusion pour des simulations correspondants à des sphères de silicium de rayon 122 nm et 97 nm, adaptée de [41].

multipôle associé (figure 1.15-c,d). Ces résonances sont sensibles à la taille des particules et, pour un rayon donné, il est possible de sélectionner une résonance particulière : on obtient alors une particule dont la diffusion en champ sombre est très marquée (figure 1.15-e,f). Ces résultats permettent d’observer des résonances électriques mais également magnétiques pour ce type de sphères diélectriques.

Ce système complexe de résonances autorise une autre approche du contrôle de la lumière : en contrôlant la taille des particules sphériques, il est possible de positionner les résonances à des longueurs d’ondes choisies. Pour un rayon donné, la teinte de la particule sera la somme des longueurs d’onde correspondant à ces résonances [49]. Les sphères de plus petit diamètre auront une couleur essentiellement associée à la résonance dipolaire magnétique dans le visible, mais elle peut se complexifier jusqu’au blanc pour des particules présentant de nombreuses résonances dans le visible [50].

En sélectionnant un diamètre de particules, il est possible de sélectionner une résonance optique : on obtient ainsi un moyen de contrôler le spectre de diffusion d’un système. De plus, la présence de ces résonances multipolaires va influencer la diffusion en champ lointain : des antennes entièrement diélectriques dont le champ lointain est contrôlé par la résonance magnétique peuvent être créées [51]. Ce contrôle spatial de la diffusion peut avoir un impact direct sur les observations en champ sombre : suivant la longueur d’onde choisie, la particule sphérique émettra préférentiellement dans une direction donnée [52].

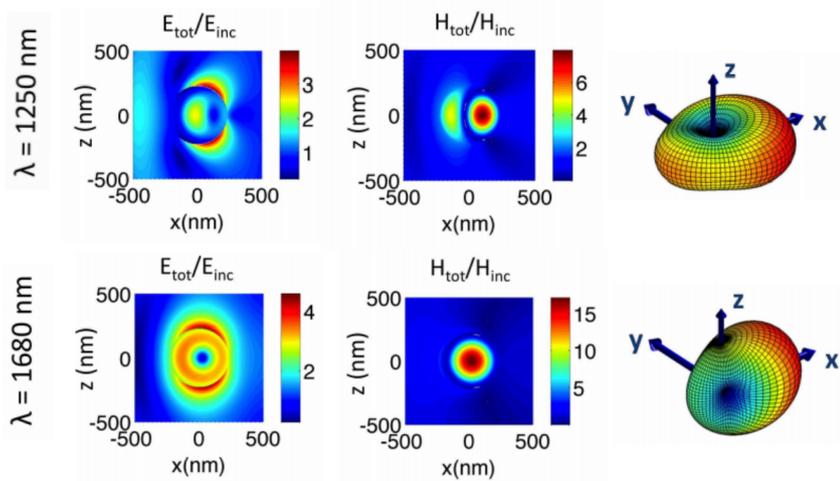


FIGURE 1.16 – Distribution du champ électrique (gauche) et magnétique (milieu) avec le diagramme de rayonnement en champ lointain (droite) pour la résonance électrique (haut) et magnétique (bas). La particule est excitée par une onde plane se propageant suivant  $x$ , adaptée de [53]

La résonance du dipôle magnétique, située à la longueur d'onde  $\lambda = nD$  avec  $n$  l'indice et  $D$  le diamètre de la sphère, va être d'une importance particulière : c'est la première résonance à apparaître. Cette résonance apporte une contribution non négligeable voire supérieure à la résonance dipolaire électrique et permet une exaltation des interactions lumière-matière.

Cette forte résonance magnétique permet d'obtenir des propriétés spectrales et spatiales très intéressante mais elle apporte également une forte contribution pour exalter des effets non linéaires. En effet, contrairement aux particules métalliques qui sont conductrices, les champs électrique et magnétique peuvent pénétrer dans les particules diélectriques. La présence de résonances magnétiques et électriques va alors permettre de fortes exaltations du champ dans le volume de la particule.

Il est possible d'utiliser la théorie de Mie afin de calculer la distribution du champ électrique et magnétique à l'intérieur et à l'extérieur de particules de silicium [53]. La représentation du champ électrique et magnétique à la longueur d'onde de la résonance électrique puis magnétique (figure 1.16) permet d'observer la force du champ à l'intérieur de la particule de silicium. A la résonance électrique (haut sur la figure) on observe bien une distribution avec deux lobes correspondant à un dipôle orienté suivant  $z$  avec une pénétration non négligeable du champ électrique dans le volume. A la résonance magné-

tique (bas) la distribution circulaire du champ électrique est le signe de la résonance dipolaire magnétique orienté suivant l'axe  $y$  : on observe une forte pénétration du champ électrique. Le champ magnétique est lui d'avantage exalté à l'intérieur de la particule, notamment à la résonance magnétique. Ces résultats montrent que le champ électrique, et d'avantage celui magnétique, vont fortement pénétrer à l'intérieur de la particule ce qui va permettre d'augmenter l'efficacité de conversion non-linéaire intrinsèque qui pourra se faire dans l'ensemble du volume, contrairement aux particules plasmoniques dont les exaltations locales ont lieu en surface. On peut alors observer de très fortes émissions non linéaires provenant de nano-sphères de silicium [54] que nous discuterons plus loin dans ce chapitre.

Nous voyons que les milieux diélectriques, par les résonances de Mie, vont également permettre de fortes exaltations du champ, et que la présence de multipôles va apporter davantage de contrôle sur la diffusion de la lumière. Ces matériaux, à l'échelle nanométrique, nous offrent donc la possibilité de contrôler la lumière : s'ils favorisent le développement d'antennes diélectriques pour contrôler la lumière, ils vont aussi être très intéressants pour les phénomènes non linéaires. En effet, certains de ces matériaux ne sont pas centrosymétriques : la génération de signaux non linéaires d'ordres pairs va pouvoir exister dans le volume de ces particules, ce qui augmente leur efficacité de conversion par rapport aux métaux plasmoniques car le champ électrique et magnétique peut y pénétrer. Enfin, la présence de résonances magnétiques dipolaires ou quadrupolaires électriques permet d'avoir une susceptibilité non-linéaire d'ordre pair non nulle même dans le volume de matériaux centrosymétriques.

Pour ces propriétés optiques, nous étudierons dans le chapitre 5 les réponses linéaires et non linéaires de résonateurs de Mie diélectriques.

#### 1.2.4 Résonance plasmon de surface propagatif

Nous avons discuté dans les deux sections précédentes des résonances en diffusion de particules sphériques métalliques et diélectriques qui génèrent des exaltations locales du champ. Pour les particules métalliques, ces résonances sont dues à une oscillation des charges négatives confinées dans un volume nanométrique. Nous allons maintenant voir que de telles oscillations peuvent également apparaître à une interface plane entre un métal et un diélectrique, sans que les charges ne soient confinées sur des échelles nanométriques mais que dans ce cas l'onde EM reste elle confinée à l'interface.



Les conditions de continuité à l'interface,  $H_{y1} = H_{ym}$  et  $E_{x1} = E_{xm}$ , permettent d'obtenir une première relation :

$$\frac{\varepsilon_1}{k_{z1}} = \frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} \quad (1.23)$$

Nous cherchons une onde particulière : évanescente dans la direction  $z$  de chaque coté de l'interface (on veut une onde de surface confinée à l'interface) : il faut alors  $ik_{z1} \leq 0$  et  $ik_{zm} \geq 0$  pour obtenir une décroissance exponentielle. Les vecteurs d'onde  $k_{zi}$  sont alors nécessairement imaginaires purs et de signes opposés, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{cases} k_{z1} = i\sqrt{k_{x1}^2 - \varepsilon_1 k^2} \\ k_{zm} = -i\sqrt{k_{xm}^2 - \varepsilon_m k^2} \end{cases} \quad (1.24)$$

Cette condition d'onde évanescente impose d'après 1.23 que  $\varepsilon_1$  et  $\text{Re}(\varepsilon_m)$  soient de signes opposés : il est donc bien nécessaire que l'interface soit entre un milieu diélectrique et un métal dont la constante diélectrique est négative notamment dans les fréquences visibles.

Par ailleurs les relations 1.24 imposent également  $k_{x1} \geq \sqrt{\varepsilon_1}k$  : le vecteur d'onde suivant  $x$  dépasse ainsi la valeur maximale autorisée dans le milieu diélectrique, ce qui complique le couplage d'une telle onde de surface à une onde en espace libre comme nous le verrons par la suite.

En injectant 1.24 dans 1.23 on peut obtenir la relation de dispersion des SPP :

$$k_x = k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + \varepsilon_m}} \quad (1.25)$$

Cette relation permet l'existence d'un SPP si  $|\text{Re}(\varepsilon_m)| \geq \varepsilon_1$ . Nous voyons ainsi qu'il est possible d'obtenir une onde piégée à l'interface qui satisfasse les équations de Maxwell et les conditions aux limites, avec  $k_x$  réel et  $k_{zi}$  appropriés afin de garantir un confinement en surface, lorsque que  $\text{Re}(\varepsilon_m) \leq 0$  et  $|\text{Re}(\varepsilon_m)| \geq \varepsilon_1$ . Ce confinement d'une onde EM à l'interface métal-diélectrique devient alors une troisième possibilité de confinement de la lumière, à nouveau à des échelles nanométriques. Cette troisième approche permet ainsi un confinement dans le plan et ajoute une propagation qui n'existait pas dans la résonance LSPR : cette propagation offre une possibilité de contrôle à distance supplémentaire, mais nous allons voir que cette résonance est également plus difficile à observer expérimentalement.

En effet la relation de dispersion (figure 1.18) du SPP montre que le vecteur d'onde du SPP est toujours supérieur à celui du photon [56] : le plasmon de

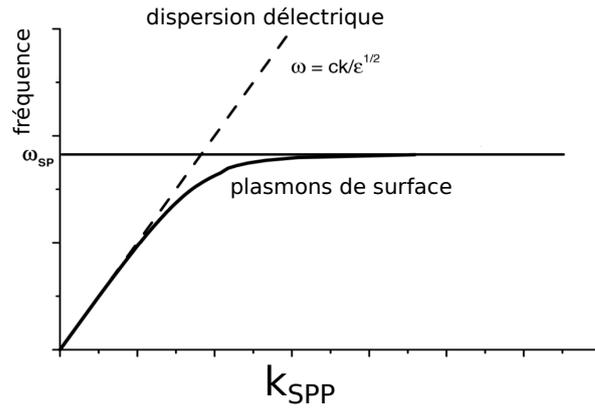


FIGURE 1.18 – Relation de dispersion du SPP, comparé à la dispersion de la lumière dans un milieu diélectrique. Adaptée de [56].

surface ne peut donc pas se coupler à une onde EM en espace libre. Il est donc nécessaire d'utiliser des configurations particulières d'éclairement afin d'exciter un SPP par une onde incidente en espace libre.

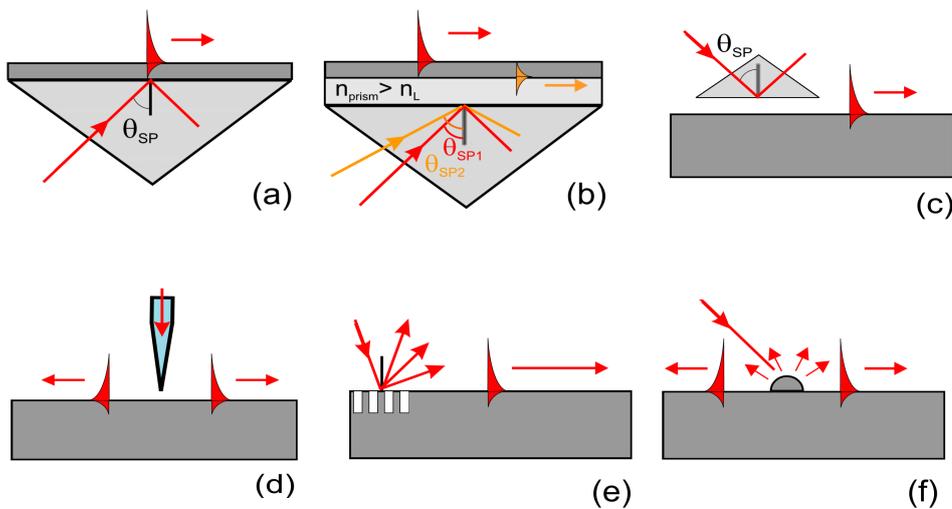


FIGURE 1.19 – Différentes configurations de couplage à un SPP. (a) configuration de Kretschmann, (b) configuration de Kretschmann à deux couches, (c) configuration d'Otto, (d) excitation par une pointe SNOM, (e) diffraction par un réseau et (f) diffraction par des défauts de surfaces. Adaptée de [56].

La figure 1.19 présente différentes configurations permettant d'exciter un SPP. Les configurations de Kretschmann [57] et Otto [58] utilisent un prisme pour se placer à une incidence permettant la création d'une onde évanescente. Il est également possible d'utiliser un motif nanostructuré sur la surface métallique afin de diffracter la lumière (e) : les composantes de la lumière diffractée dont le vecteur d'onde coïncide avec le SPP pourront l'exciter [59].

Dans la configuration utilisant une pointe de microscope SNOM (Scanning Near Field Microscopy) (d), la lumière diffusée par l'ouverture sub-diffraction approchée à quelques nanomètres de la surface permet de coupler une onde évanescente à un SPP [60]. La technique est donc analogue aux configurations d'Otto et Kretschmann mais permet d'exciter un SPP avec une précision spatiale sub-longueur d'onde.

La dernière configuration est celle qui nous intéressera le plus dans la suite du manuscrit : en utilisant une surface métallique rugueuse l'excitation de SPP peut se faire sans conditions particulières (f). La diffraction de la lumière sur des hétérogénéités de surface (défauts, nanostructures) produit un champ proche qui autorise la présence de grands vecteurs d'onde tangentiels à la surface : ces derniers vont permettre un couplage au SPP [61]. L'efficacité d'un tel couplage est cependant plus faible que dans les configurations de couplage à une onde évanescente.

Si l'approche expérimentale d'excitation de ces SPP est difficile, nous voyons que plusieurs solutions existent. Nous retiendrons ici particulièrement l'approche reposant sur la diffraction par des défauts de surfaces qui va nous permettre de contrôler une onde EM confinée à une interface et s'y propageant. En effet, l'équation 1.25 prédit la présence d'une onde progressive, qui dans un cas idéal ne s'atténue pas ( $\varepsilon_m$  réel). Dans la réalité la constante diélectrique des métaux possède une partie imaginaire non nulle : l'amortissement du SPP permet de définir une longueur de propagation :  $L_{sp} = |2\text{Im}(k_{SPP})|^{-1}$ . Ces SPP se propageant à la surface d'un film métallique vont alors pouvoir être modulés en phase. En effet, des défauts nanométriques à la surface de tels films vont les diffuser, et un régime de diffusion multiple peut être atteint [62, 63]. Il est alors possible de créer des arrangements particuliers de défauts permettant de contrôler la propagation des SPP et de réaliser de l'optique 2D [64].

Nous voyons ainsi que cette troisième possibilité de confinement de la lumière à l'échelle nanométrique offre tout un panel de degrés de libertés spatiaux supplémentaires. L'utilisation des métaux à des échelles nanométriques permet donc d'observer des comportements particuliers de la lumière comme le confinement ou le transport d'énergie. Dans les deux cas, LSPR et SPP, la forte exaltation du champ local est très largement utilisée pour augmenter les interactions entre la lumière et la matière et apportent des conditions de résonances très intéressantes qui n'existaient pas dans les milieux complexes.

La prise en compte des champs locaux nous a ainsi ouvert de nouvelles techniques de contrôle de la lumière qui permettent une complémentarité par rapport aux modèles mésoscopiques des milieux complexes.

Cependant, nous venons de voir que ces confinements nanométriques du champ sont fortement dépendants de la forme des structures métalliques ou diélectriques : pour contrôler le champ il est donc à priori nécessaire de contrôler la forme. Or les procédés de fabrication de telles nanostructures sont complexes : même si les techniques d'aujourd'hui permettent de bonnes précisions (lithographie par exemple), elles restent difficiles et coûteuses à mettre en place. Le principal désavantage de ces structures est ainsi l'impossibilité de modifier à posteriori la répartition de l'exaltation du champ : pour une structure donnée, l'exaltation du champ local est fixée. Contrairement aux milieux complexes, le seul moyen de modifier la répartition spatiale de la lumière à une longueur d'onde et une polarisation donnée est de construire une nouvelle structure.

Je présenterai ainsi dans l'état de l'art quelques exemples de contrôle de front d'onde dans des systèmes nanophotoniques déterministes. Toutefois, ils n'offrent pas autant de degrés de liberté que les milieux nanophotoniques désordonnés étudiés au cours de cette thèse.

Nous venons de voir, grâce à la nanophotonique, que des objets inférieurs à la longueur d'onde présentent des résonances notamment locales du champ, pour des matériaux métalliques comme diélectriques. Ces résonances sont associées à un fort confinement du champ produisant son exaltation. Ces zones d'exaltation sont alors propices aux phénomènes non linéaires dont je vais parler dans la section suivante.

## 1.3 Interactions lumière-matière non linéaires

### 1.3.1 L'origine des effets non linéaires

Je vais dans cette partie présenter l'origine des effets non linéaires observables à la suite de l'interaction entre la lumière et la matière. Je vais commencer par un simple modèle afin de comprendre l'origine de ces effets puis je donnerai une généralisation.

En optique, la matière est généralement modélisée par un modèle de Drude ou de Lorentz suivant l'interaction entre les électrons et les noyaux. Nous allons reprendre notre modèle de Lorentz (section 1.2.3), mais en ajoutant les

premiers ordres non linéaires à la force de rappel. L'équation du mouvement de la charge négative est alors :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_0^2 x + \beta x^2 + \gamma x^3 = \frac{-e}{m} x E \quad (1.26)$$

où  $\Gamma$  quantifie l'amortissement du système,  $\omega_0^2$  la force de rappel linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  les réponses non linéaire à l'ordre 2 et 3. En utilisant une approche perturbative, on obtient les polarisations macroscopiques à l'ordre 2 et 3 suivantes en considérant un seul champ  $E(\omega) = E_0(\omega)e^{-i\omega t}$  et une seule pulsation  $\omega$  en entrée :

$$\begin{cases} P^{(1)}(z, t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) \\ P^{(2)}(z, t) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(0, -\omega, \omega) E_0^2(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E^2(\omega) \\ P^{(3)}(z, t) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) E_0^2(\omega) E(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) E^3(\omega) \end{cases} \quad (1.27)$$

où  $\chi^{(n)}$  est appelée la susceptibilité d'ordre  $n$  :

$$\begin{cases} \chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m D(\omega)} \\ \chi^{(2)}(-(\omega' + \omega), \omega', \omega) = \frac{N\beta e^3}{\varepsilon_0 m^2 D(\omega' + \omega) D(\omega') D(\omega')} \\ \chi^{(3)}(-(\omega' + 2\omega), \omega, \omega', \omega) = \frac{-N\gamma e^4}{\varepsilon_0 m^3 D(\omega + \omega' + \omega) D(\omega) D(\omega') D(\omega')} \end{cases} \quad (1.28)$$

avec  $D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega$  et  $\omega' = \omega$  ou  $\omega' = -\omega$ .

On peut voir que la polarisation d'ordre 2 contient un terme de fréquence nulle (rectification optique) et qui dépend de l'intensité  $|E_0(\omega)|^2$  au carré du l'onde incidente, ainsi que d'un terme oscillant à la fréquence  $2\omega$  (génération de second harmonique ou en anglais SHG). L'ordre 3 fait apparaître un terme oscillant à  $\omega$  proportionnel à  $E$  (effet Kerr optique) et un terme à  $3\omega$  proportionnel à  $E^3$  (génération de troisième harmonique). La polarisation totale va s'écrire  $P(z, t) = P^{(1)}(z, t) + P^{(2)}(z, t) + P^{(3)}(z, t)$  et peut se décomposer sur les différentes fréquences d'oscillation :

$$P(z, t) = P(0) + P(\omega) + P(2\omega) + P(3\omega) \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} P(0) &= 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2(\omega) \\ P(\omega) &= [\varepsilon_0 \chi^{(1)} + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^2(\omega)] E(\omega) \\ P(2\omega) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2(\omega) e^{-2i(\omega t - kz)} \\ P(3\omega) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3(\omega) e^{-3i(\omega t - kz)} \end{aligned}$$

avec les différentes composantes :

On voit que la réponse non linéaire des dipôles soumis à une unique excitation EM entraîne une polarisation non linéaire dont les différents ordres

vont engendrer des pulsations à différentes fréquences. J'ai utilisé ici un modèle simplifié pour comprendre l'origine physique de ces effets non linéaires : mais à partir d'une simple excitation EM à la fréquence  $\omega$  nous avons déjà pu obtenir des polarisations qui oscillent à des fréquences nulle,  $\omega$ ,  $2\omega$  et  $3\omega$ . Pour prendre en compte tous les effets non linéaires, il faut considérer un champ incident avec plusieurs pulsations : chaque composante spectrale va ainsi pouvoir interagir avec elle-même, comme la démonstration précédente, mais également avec les autres. Il faut également ajouter les processus inélastiques comme l'absorption et la luminescence, qui seront davantage discutés dans le chapitre 2.1.

Pour observer ces phénomènes un des enjeux est d'augmenter le terme du champ incident : les polarisations d'ordre  $n$  sont proportionnels à  $E^n$ , donc augmenter  $E$ , c'est augmenter l'intensité de l'effet d'ordre  $n$  à la puissance  $2n$ . Cela peut se faire en augmentant la puissance de l'excitation mais requiert alors de formidables puissances, mais c'est aussi possible en s'inspirant des travaux présentés dans les deux sections précédentes et qui permettent de confiner et d'exalter le champ EM.

### 1.3.2 Généralisation aux effets non linéaires cohérents

Nous allons maintenant généraliser l'approche simple de la section précédente : jusqu'à présent le champ incident ne possédait qu'une unique pulsation  $\omega$ , mais il peut en réalité en contenir de nombreuses autres ( $\omega_1, \omega_2, ..$ ). Dans le cas de la réponse non linéaire du second ordre, la polarisation à une pulsation  $\omega$  quelconque sera la résultante d'une combinaison de champ incident aux pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  tel que  $\omega = \omega_1 + \omega_2$ . Pour deux pulsations données la polarisation non linéaire d'ordre 2 s'écrit :

$$P^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 \overset{\equiv}{\chi}^{(2)}(-\omega, \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (1.30)$$

$\overset{\equiv}{\chi}^{(2)}$  devient ainsi un tenseur d'ordre 3 reliant les champs incidents à la polarisation du milieu. On peut faire le même développement pour l'ordre 3 :

$$P^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = \varepsilon_0 \overset{\equiv}{\chi}^{(3)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E(\omega_3) \quad (1.31)$$

$\overset{\equiv}{\chi}^{(3)}$  est maintenant un tenseur d'ordre 4.

En explicitant les 3 composantes de la polarisation avec toutes les combinai-

sons de  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  satisfaisant la condition.

$$\begin{cases} P_i^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{i,j,k}^{(2)}(-(\omega = \omega_1 + \omega_2), \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\ P_i^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{i,j,k,l}^{(3)}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \end{cases} \quad (1.32)$$

La combinaison des champs à différentes pulsations permet ainsi de générer de nouvelles fréquences ou modifier le comportement du matériaux vis à vis de l'onde EM s'y propageant. On peut citer comme exemples d'effets non linéaires : la génération de second harmonique (ou SHG), la génération de troisième harmonique (THG) ou le mélange à 4 ondes.

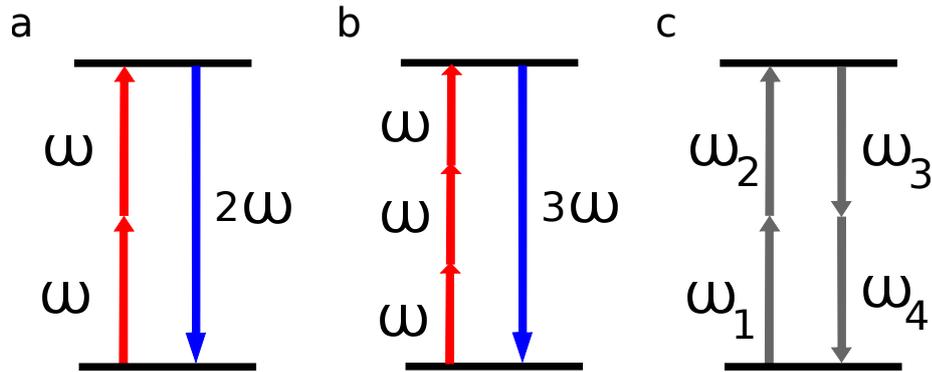


FIGURE 1.20 – Schémas d'interactions non linéaires, (a) génération du second harmonique (b) génération du troisième harmonique, et (c) mélange à 4 ondes

Les schémas des exemples de mécanismes non linéaires sont présentés en figure 1.20 : génération de second harmonique (a) et de troisième harmonique (b) ainsi qu'un exemple de mélange à 4 ondes (c). La génération de second harmonique (respectivement troisième) se produit par interaction de deux ondes à la fréquence  $\omega$  (respectivement 3) pour générer par la susceptibilité d'ordre 2 (respectivement d'ordre 3) une onde de fréquence double (respectivement triple).

Les exemples de phénomènes non linéaires présentés précédemment sont tous des phénomènes élastiques : il n'y a aucun transfert d'énergie entre le matériau et les ondes EM. Autrement dit, l'énergie de l'émission est la même que celle d'excitation : ceci est notamment valable loin de la résonance du matériau considéré, car l'interaction avec les photons incidents se fait sur

des niveaux d'énergies virtuels et aucun autre mécanisme de désexcitation ne peut intervenir. L'absence de passage par des niveaux d'énergie réels permet de garder la cohérence du champ EM. Dans le cas d'une interaction avec des niveaux réels, il peut y avoir un couplage avec des niveaux vibrationnels du matériaux et ré-émission de photons de luminescence. Ces phénomènes seront discutés, dans le cas de la luminescence non linéaire, dans le chapitre 2.

On voit l'intérêt de ces effets non linéaires qui permettent des manipulations de fréquences et sont utilisés dans de nombreuses applications. Un des défis est de pouvoir exalter ces effets : en plus d'une forte intensité du champ il faut également respecter une condition appelée "accord de phase".

En effet, les équations précédentes ont toutes été écrites sous forme scalaire mais les champs sont vectoriels : en utilisant les équations de Maxwell, sous l'approximation dipolaire ( $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ , avec  $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} \vec{u}$  et  $\varepsilon_0$  la permittivité électrique du vide et  $P$  la polarisation induite dans le milieu.), on obtient l'équation de propagation suivante dans le domaine fréquentiel :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\omega)) - \frac{\omega^2}{c^2} \bar{\varepsilon}(\omega) \vec{E}(\omega) = \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{NL}(\omega) \quad (1.33)$$

avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $\bar{\varepsilon}(\omega) = 1 + \bar{\chi}^{(1)}(\omega)$ . Dans le cas de la SHG, l'évolution spatiale de l'amplitude sera :

$$\frac{\partial E_0(2\omega, z)}{\partial z} = \frac{2i\omega}{2\varepsilon_0 n c} \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E_0^2(\omega, z) e^{i2k_\omega z} e^{-ik_{2\omega} z} \quad (1.34)$$

L'accord de phase est alors représenté par la différence de vecteur d'onde entre l'onde incidente et l'onde générée par le processus non linéaire : dans cet exemple  $\Delta \vec{k} = 2\vec{k}_\omega - \vec{k}_{2\omega}$ . Pour maximiser le terme de droite dans l'équation (1.34), il faut que cet accord de phase soit nul. Dans le cas général des cristaux non linéaires, pour une longueur d'onde et une polarisation données, cet accord de phase ne peut être satisfait que dans une configuration bien précise, et ce n'est souvent pas possible.

Dans la première section de ce chapitre, nous avons vu que le déphasage induit par des milieux complexes pouvait offrir de nouveaux degrés de liberté : nous allons donc voir que le désordre des matériaux complexes est une solution pour s'affranchir des limitations dues à l'accord de phase en facilitant l'accord de phase. Par ailleurs, les exaltations locales du champ sont aussi un moyen d'améliorer les efficacités de conversion non linéaires.

Nous allons ainsi voir que les matériaux plasmoniques et diélectriques étudiés

dans la section précédente sont de très bons candidats pour exalter les effets non linéaires.

## 1.4 État de l'art

Nous venons de voir que la nanophotonique permet d'obtenir des exaltations locales du champ tandis que les milieux complexes permettent de moduler la phase d'une onde ce qui apporte des degrés de liberté supplémentaires pour contrôler la propagation de la lumière.

Dans cette partie, je vais présenter un état de l'art des matériaux nanophotoniques qui répondent à cette problématique. Je commencerai par présenter les exaltations du champ local dans des milieux désordonnés métalliques ainsi que des techniques de contrôle de front d'onde sur certaines structures plasmoniques.

Je poursuivrai sur l'observation des propriétés optiques non linéaires dans des résonateurs de Mie uniques et montrerai l'intérêt de travailler avec des structures diélectriques plus complexes, voire désordonnées.

### 1.4.1 Milieux désordonnés plasmoniques

Dans cette section, je vais parler des milieux plasmoniques désordonnés qui présentent de fortes exaltations du champ proche (hotspots). Les surfaces métalliques désordonnées ont été initialement utilisées en SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) : l'objectif est de détecter l'émission Raman de molécules d'intérêts en les déposant sur une surface métallique désordonnée jusqu'à obtenir la signature de molécules uniques [33, 65]. Ces surfaces sont également utilisées pour l'exaltation de fluorescence [66], d'effets d'optique non linéaire comme la luminescence [67] ou encore pour la SHG [68].

Après la découverte des effets SERS, les surfaces désordonnées à l'échelle du nanomètre ont pris beaucoup d'importance. En effet, à cette époque, il n'était pas possible de structurer la matière à cette échelle de façon déterministe : ces surfaces désordonnées étaient donc le seul moyen d'obtenir des confinements du champ EM aussi intenses car elles existaient naturellement (non traitée, une surface métallique est nécessairement rugueuse). Mais, les techniques de fabrication ont progressé permettant de structurer la matière à l'échelle du nanomètre afin de mieux contrôler ces exaltations du champ. Ces surfaces contrôlées sont alors aujourd'hui préférées aux surfaces désordonnées dont la répartition du champ proche est aléatoire.

Cependant, à la vue de leur relative simplicité de fabrication et de leurs propriétés EM si particulières, nous allons nous intéresser à ce type de surface désordonnées : en effet aucune technique de nano-fabrication n'est nécessaire et le désordre permet une quasi-continuité de la couverture en hotspots.

Les échantillons que nous souhaitons utiliser sont des dépôts métalliques fins sur une surface diélectrique. Ils ne correspondent pas à une surface métallique rugueuse ni à une surface diélectrique, mais à une combinaison fractale de ces deux éléments, ce qui apporte des propriétés intéressantes.

Ce type de films de quelques nanomètres d'épaisseur a été étudié depuis les années 80 [69]. En utilisant une technique de vaporisation, des films d'or désordonnés sur un diélectrique sont obtenus. Ces films sont composés d'objets métalliques, de taille nanométrique et aux dimensions fractales, sur une surface diélectrique. En utilisant des mesures SNOM (Scanning Near Field Microscopy), le champ proche peut être mesuré sur ce type de surface [69].

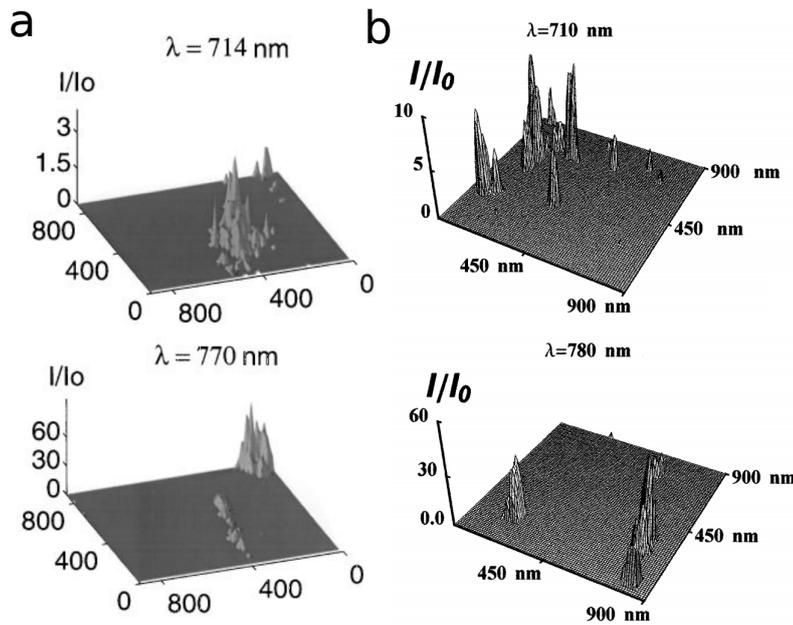


FIGURE 1.21 – Mesures SNOM expérimentales (a) pour 2 longueurs d'onde d'excitation différentes, unités (x,y) en nm, et simulées numériquement (b) pour deux autres longueurs d'ondes, adaptée de [69].

L'observation du champ proche par des mesures SNOM (figure 1.21-a) permet d'identifier des points à la surface d'intensités très fortement exaltées et spatialement confinées. Cela constitue les premières preuves directes d'observation d'exaltations locales du champ proche EM sur des surfaces désordonnées d'or. Les exaltations observées peuvent être supérieures à un ordre de

grandeur sur une extension spatiale de 100 nm. Ces observations sont en bon accord avec une simulation du champ proche en considérant ces échantillons comme un réseau 2D de grains métalliques et diélectriques distribués aléatoirement sur la surface (figure 1.21-b) : on retrouve une localisation spatiale de l'ordre de 100 nm associée à des exaltations jusqu'à plus d'un ordre de grandeur.

En améliorant la résolution spatiale du microscope SNOM (5 nm), il est possible de mesurer des localisations du champ proche d'extension spatiale de l'ordre de 10 nm et dont les exaltations dépassent 2 ordres de grandeurs [70]. Ces fortes exaltations locales du champ correspondent à des hotspots, introduits précédemment. Ces hotspots ont également été étudiés par PEEM (photon electron emission measurement) [71], ce qui sera développé dans 2.1.3.

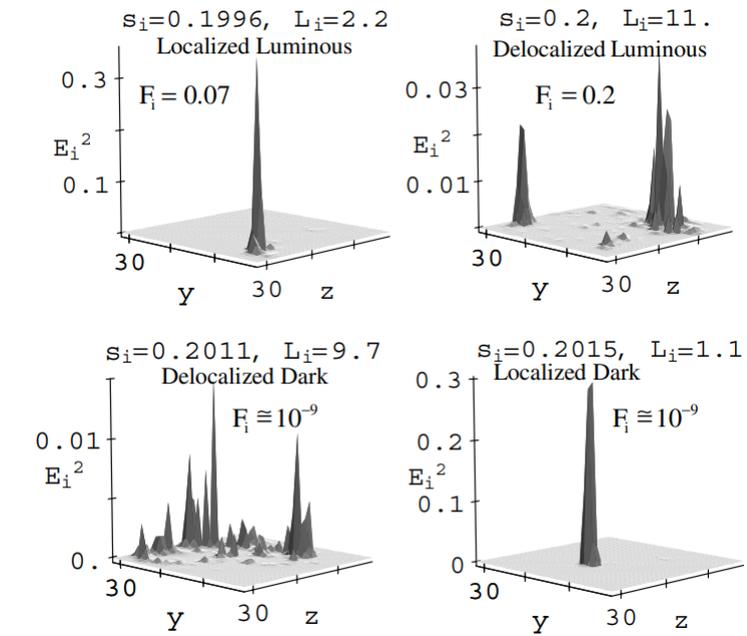


FIGURE 1.22 – Intensité du champ proche  $|E_i(x, y, z)|^2$  pour 4 modes propres différents sur une surface désordonnée métallique :  $s$  représente la valeur propre du mode et  $L$  sa longueur de localisation. Adapté de [72].

A la suite de la preuve de l'existence de plasmons localisés, d'autres études ont étudié l'existence de plasmons délocalisés sur ces surfaces désordonnées métalliques [72]. En effet, les modes peuvent être décomposés en deux catégories : sombres ou lumineux. Les modes sombres ne peuvent se coupler à une onde en champ lointain et sont seulement accessibles en utilisant une technique de champ proche. Les précédentes techniques SNOM sont donc sensibles à ces modes et on peut montrer que les modes soumis à la localisation

d'Anderson sont tous sombres. Mais ils existent de nombreux autres modes, aussi bien sombres que lumineux, et ces modes ne sont pas tous localisés. La figure 1.22 donne une représentation du champ proche  $|E|^2$  pour certains modes propres calculés numériquement : on peut y observer des modes localisés ou délocalisés aussi bien sombres que lumineux.

Les auteurs montrent que les modes propres d'un tel système ne sont généralement pas localisés et que certains s'étendent même sur la dimension totale de l'échantillon [72]. Des interactions dipolaires à longues portées sont proposées pour expliquer de telles délocalisations. La plupart des modes seraient en réalité composés de nombreux hot spots localisés dont l'interaction à distance apporte un caractère délocalisé.

En étudiant les moments d'ordres élevés de l'intensité du champ proche mesuré par SNOM, une première preuve expérimentale de la présence de ces modes délocalisés est apportée dans les années 2000 [73]. L'observation d'une diminution des moments d'ordre élevé autour d'un régime particulier de ce type de surface appelée la percolation, qui sera détaillé dans la suite, indique une délocalisation des modes plasmoniques.

Une autre étude portant sur les statistiques des fluctuations de la LDOS sur ce type de films désordonnés rapporte également la coexistence de modes plasmoniques délocalisés et localisés [74]. Même si la proportion de modes varie suivant la nature morphologique des surfaces, les deux types de modes plasmoniques sont à prendre en considération.

Les études précédentes mettent majoritairement l'accent sur les modes plasmoniques sombres (techniques d'imagerie SNOM). Mais plus récemment, à l'Institut Langevin, Pierre Bondareff s'est intéressé à l'extension spatiale des modes délocalisés lumineux au cours de sa thèse. Il a étudié les fluctuations du champ EM diffusé par une surface désordonnée d'or sous une excitation en champ lointain [75]. Pour cela, il a couplé un SLM (Spatial light modulator) à un microscope afin d'imager la surface de celui-ci sur la surface d'or. Il a alors modulé la phase de l'onde incidente aléatoirement en fonction du temps seulement sur la partie supérieure du SLM (figure 1.23-a-i). De cette façon, seule une partie de l'échantillon était soumise à une excitation aléatoire, le reste ne percevant qu'une illumination constante.

En enregistrant les images de l'intensité diffusée par la surface (a-ii), il a calculé la variance normalisée de cette intensité sur 100 images correspondants à 100 illuminations aléatoires de la partie supérieure (a-iii). On peut alors

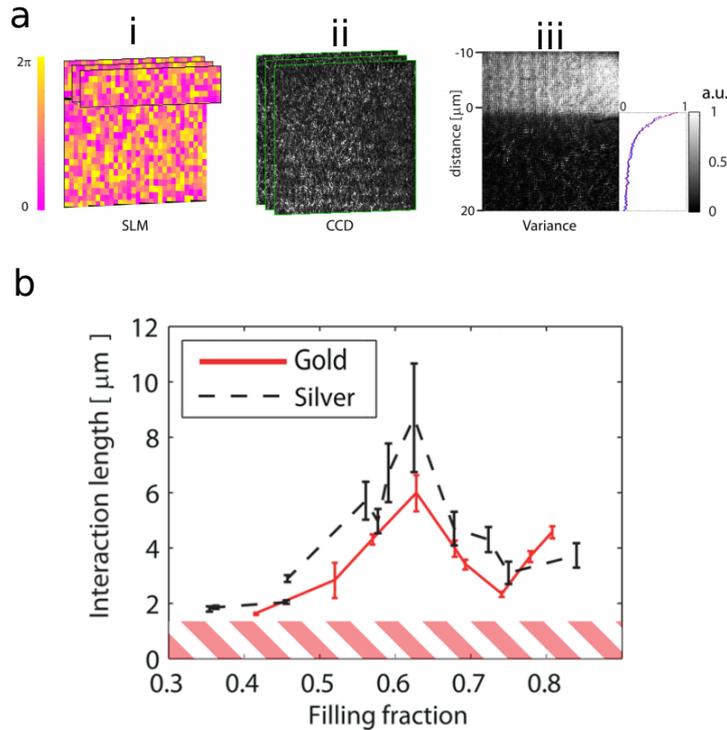


FIGURE 1.23 – Le SLM, imagé sur la surface désordonnée d’or, crée un masque de phase dont seule la partie supérieure est modulée aléatoirement entre 0 et  $2\pi$  en fonction du temps (a-i). Les images de l’intensité diffusée par la surface sont enregistrées (a-ii) et la variance de ce signal sur 100 images est calculée (a-iii). De la décroissance exponentielle observée une longueur caractéristique appelée longueur d’interaction est calculée. Adaptée de [75].

observer que la partie supérieure de l’échantillon, correspondant à la zone du SLM modulée, connaît une variance de 1 tandis que la partie inférieure, éclairé par une phase constante, a une variance nulle. Cependant, entre ces deux régimes, on peut observer une décroissance de la variance pour des zones de l’échantillon situées sous une illumination constante mais à proximité de la zone excitée aléatoirement, qui peut être ajustée avec une courbe exponentielle.

Cette décroissance montre que l’intensité EM diffusée par la surface subit des variations, alors même que ces zones sont sous une illumination incidente parfaitement constante. Des interactions à distances permettent alors à l’excitation aléatoire de la partie supérieure d’influencer l’intensité diffusée à distance du point d’excitation. En utilisant l’ajustement exponentiel, il est possible de calculer une longueur d’interaction caractérisant cette extension spatiale de l’excitation (figure 1.23-b). Cette longueur d’interaction correspond à la longueur caractéristique de l’atténuation exponentielle de l’interaction en champ entre deux points distincts de l’échantillon. On obtient alors des valeurs jusqu’à 5  $\mu\text{m}$  pour l’or. Cette longueur d’interaction est sensible à

la morphologie de l'échantillon : elle est la plus grande pour le régime proche de la percolation.

Ces fluctuations d'intensité à distance du point d'excitation sont une première observation de l'extension des modes plasmoniques délocalisés lumineux sur ce type de surfaces désordonnées d'or. En effet, sans de tels modes délocalisés, l'excitation en un point de la surface ne permettrait pas une modification de l'intensité diffusée en un autre point de l'échantillon distant de quelques micromètres. La longueur d'interaction renseigne alors sur la capacité d'une telle surface à présenter des effets non locaux : une excitation en un point de l'échantillon influe le champ EM sur une zone située à distance de ce point.

Les surfaces d'or désordonnées sont ainsi des matériaux aux propriétés très intéressantes : une coexistence des modes plasmoniques localisés et délocalisés associés à de fortes exaltations locales du champ peuvent offrir une possibilité de contrôler des effets non linéaires de façon inédite. Ces modes délocalisés étant même accessibles sous une illumination en champ lointain, je présenterai dans le chapitre 3 comment il est possible de combiner ces surfaces à des techniques de contrôle de front d'onde vues dans la première section.

### 1.4.2 Contrôle de front d'onde sur des systèmes plasmoniques déterministes

Les surfaces plasmoniques désordonnées vues précédemment n'ont pour le moment pas été couplées à des techniques de contrôle de front d'onde, malgré le grand désordre structural. Je vais maintenant présenter des premières études qui ont réalisé ce couplage sur d'autres types de structures plasmoniques ordonnées.

Une première étude a montré qu'il était possible de contrôler l'exaltation d'une LSPR (localized surface plasmon resonance) contenue dans une structure plasmonique couplée grâce à un contrôle du front d'onde incident par un SLM [76]. Dans cette étude le faisceau incident est modifié pour créer des modes d'ordre supérieur de la base Hermite-Gauss ou Laguerre-Gauss, ce qui permet de contrôler la répartition spatiale de la polarisation et de l'amplitude du champ sur la structure (figure 1.24-i-d,e,f).

En utilisant une technique d'imagerie permettant de cartographier le champ proche sur ce type de structures plasmoniques par mesure de luminescence non linéaire (que l'on détaillera dans le chapitre 2), des modifications de

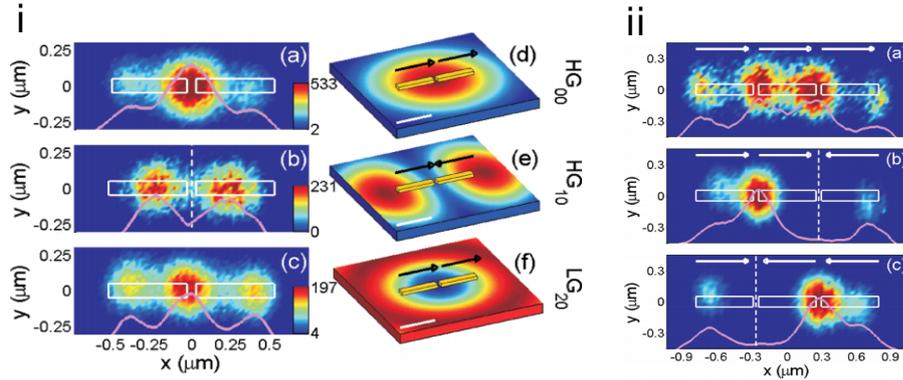


FIGURE 1.24 – (i) Cartographie du champ proche, obtenue par mesure du signal de luminescence non linéaire, sur une structure de deux bâtonnets couplés de 500 nm pour les modes laser incident (a)  $HG_{00}$ , (b)  $HG_{10}$  et (c)  $LG_{20}$  représentés respectivement en (d), (e) et (f). (ii) Même cartographie du champ proche sur un système couplés de 3 nanobâtonnets de 500 nm pour un faisceau incident dont la polarisation est représentée par les flèches. Adaptée de [76].

la répartition de ce champ proche résultant de la structuration spatiale du mode incident sont observables (figure 1.24-i-a,b,c). Il est également possible de complexifier la structure afin de pouvoir allumer préférentiellement un hotspot plutôt qu'un autre (figure 1.24-ii). Cette dernière approche avait été proposée numériquement sur des trimmers de particules d'or [77].

Afin de vérifier cette capacité de contrôle du champ proche par des mesures directes, M. Aeschlimann et al. ont couplé une technique de contrôle de front d'onde dans une structure plasmonique à une mesure de PEEM (photon emission electronic microscopy)[78]. Dans cette étude, un SLM est utilisé afin de façonner la phase spectrale de deux polarisations transverses d'une impulsion femtoseconde : cette technique permet de contrôler l'intensité, la polarisation et la fréquence instantanée du champ électrique dans une même impulsion. En couplant un rétro-contrôle provenant d'une mesure PEEM, qui permet d'obtenir une résolution de la dizaine de nanomètres sur l'intensité du champ proche, à un algorithme d'optimisation contrôlant le SLM (figure 1.25-e), ils ont réussi à exalter le champ proche de zones préférentielles de la structure plasmonique composée de disque d'argent de 180 nm de diamètre (figure 1.25-a,c,d).

Cette étude apporte donc une précision nanométrique sur la capacité de contrôler le champ proche dans des structures nanométrique grâce à un contrôle de front d'onde de l'excitation en champ lointain.

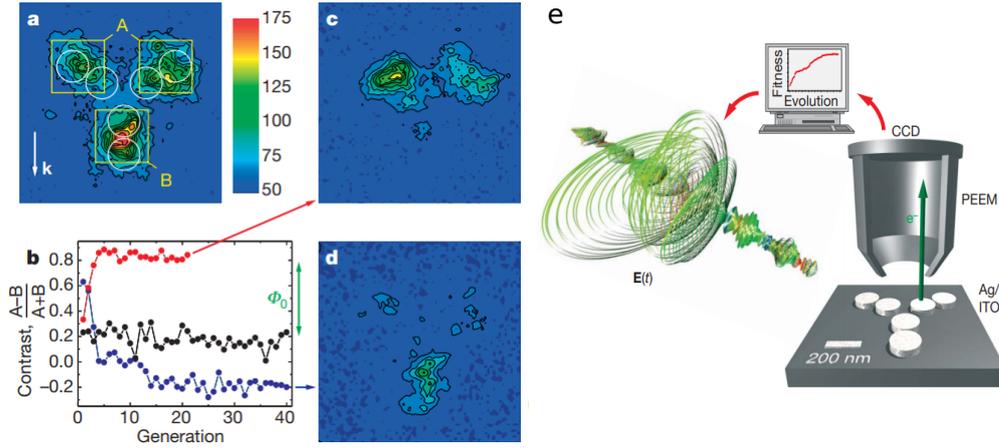


FIGURE 1.25 – (a) Cartographie de mesure PEEM de la structure plasmonique sans optimisation du front d’onde et définition des deux zones A et B à optimiser. (c) et (d) cartographie PEEM de la même structure plasmonique après optimisation du front d’onde pour exalter le signal provenant de A ou D de la structure respectivement, dont l’évolution temporelle au cours du processus d’optimisation est donné en (b). (e) Schéma expérimental illustrant le couplage du contrôle de front d’onde à un feedback de mesure PEEM sur une structure plasmonique composée de nanodisques de 180 nm en argent. Adaptée de [78]

Ces manipulations spatiales du champ proche sur des dimensions inférieures à la limite de la diffraction par une excitation en champ lointain apportent de nouvelles possibilités quant au multiplexage spatial à l’échelle nanométrique mais également pour l’exaltation d’effets non linéaires fortement sensible au champ proche. D’autres résultats donnent des résultats similaires en utilisant des sphères [79]. Des structures de plus en plus complexes ont été développées [80] afin d’appliquer des techniques de contrôle de front d’onde basées sur les matrices de transmission évoquées dans la partie précédente.

Cette augmentation de la complexité des systèmes permet d’augmenter les degrés de liberté de contrôle de la répartition du champ local. Elle s’accompagne cependant d’une augmentation de la difficulté de fabrication des échantillons. Les techniques de fabrication permettent néanmoins de structurer des surfaces métalliques avec un quadrillage de trous, associés à des réseaux permettant le couplage d’une onde incidente à des SPP. Ainsi, le contrôle du champ proche ne se fait pas simplement par les LSPR présents sur la structure mais par l’interaction de différents SPP qui se propagent à la surface [81].

La figure 1.26 présente les résultats de cette étude : un SLM permet de contrôler spatialement la phase et l’amplitude de l’onde incidente sur la surface nanostructurée métallique (a) en conjuguant le SLM à la surface. En

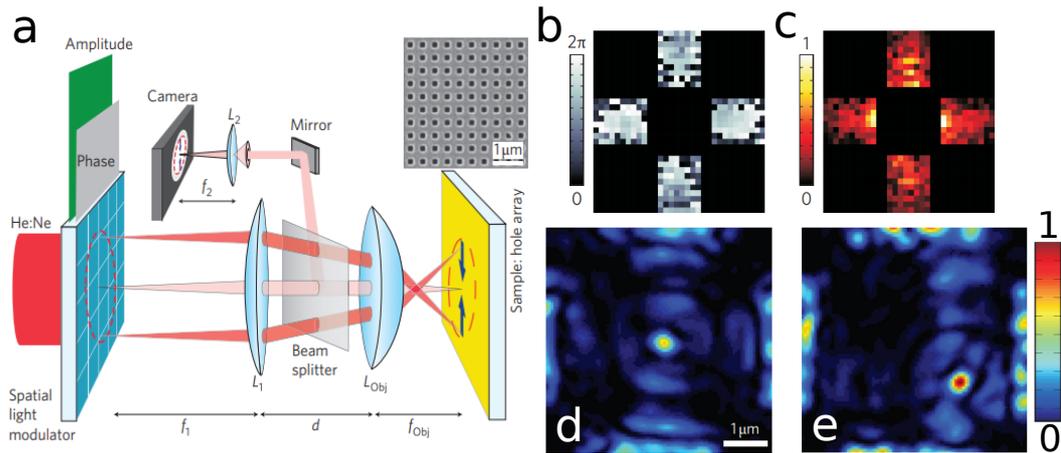


FIGURE 1.26 – (a) Dispositif expérimental permettant de contrôler spatialement l’onde incidente en phase et en amplitude grâce à un SLM imagé sur une surface d’or structurée par un quadrillage de trous. (b) et (c) respectivement la phase et l’amplitude de l’onde incidente, définissant ainsi quatre zones sur l’échantillon d’où des SPP vont être lancés, pour obtenir l’image (d). (d) et (e) mesure de la lumière diffusée par l’échantillon permettant d’observer une focalisation des SPP au centre puis dans une position aléatoire. Adaptée de [81]

optimisant la phase (b) et l’amplitude (c) sur 4 zones différentes il est possible de lancer des SPP à partir de ces quatre zones afin qu’ils interfèrent constructivement au centre de ces 4 zones (d) ou dans une position choisie de façon aléatoire (e). On voit ainsi qu’un contrôle de l’onde incidente en champ lointain (similaire aux contrôles vus dans la première section) permet de manipuler une zone d’interférence constructive du champ proche.

Ces techniques [81, 82, 83] ouvrent la voie à un contrôle nanophotonique du champ proche évolutif et continu : il n’est plus nécessaire de prédéfinir une configuration particulière pour une application et il est possible d’exalter le champ proche avec une grande liberté spatiale.

Ces surfaces nanostructurées correspondent au développement des métamatériaux : ces surfaces permettent de contrôler la localisation des hotspots et de focaliser la lumière à des échelles sub-longueur d’onde, mais il est cependant obligatoire de garantir une fabrication de grande qualité de l’échantillon afin d’obtenir les couplages nécessaires.

Nous venons de voir que des effets non linéaires peuvent être fortement exaltés sur des surface plasmoniques plus ou moins complexes, et qu’un contrôle actif de la phase de l’onde incidente grâce à un SLM permet de façonner le champ proche et donc des effets non linéaires dans certaines structures plasmoniques particulières. Un des objectifs de ma thèse est de coupler ces

principes de contrôle de front d'onde sur des surfaces plasmoniques qui soient totalement désordonnées : gagner les degrés de liberté des matériaux aléatoires sur des surfaces présentant de très fortes exaltations du champ proche et des effets non linéaires. De cette façon, on simplifie les processus de fabrication et on garde un contrôle total de l'exaltation non linéaire à posteriori. Cependant, la nature même des métaux nous empêchent de fabriquer des échantillons en volume et nous restreint aux surfaces. Par ailleurs nous avons déjà discuté de leur faible efficacité de conversion non linéaire intrinsèque. Je vais donc discuter de l'état de l'art des propriétés optiques non linéaires de résonateurs diélectriques.

### 1.4.3 Optique non linéaire dans des résonateurs de Mie

A l'inverse, nous avons vu en section 1.2.3 que les nano-structures diélectriques présentent de fortes susceptibilités non linéaires ainsi que de très fortes exaltations du champ dans leur volume grâce aux résonances de Mie. Des études récentes se sont alors intéressées à des émissions non linéaires provenant de structures diélectriques nanométriques.

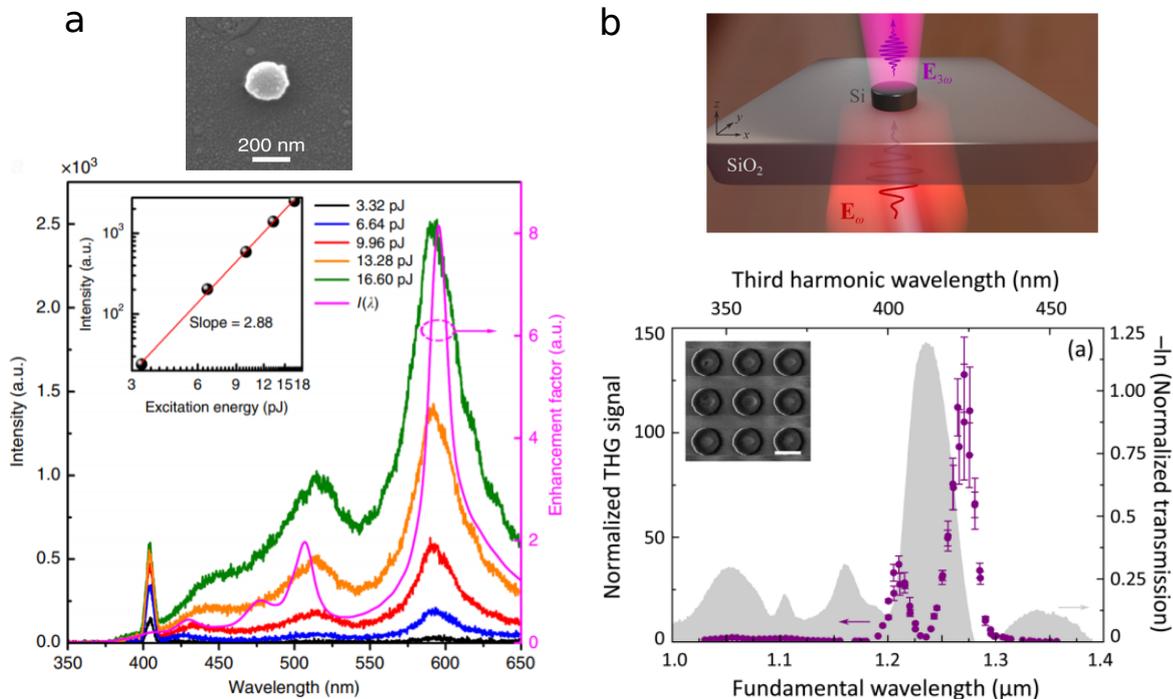


FIGURE 1.27 – (a) une nanosphère de silicium montre une exaltation de la luminescence non linéaire pour ses résonances de Mie en corrélation avec l'exaltation du champ dans le volume, (b) génération de THG par des nano-disques en silicium fortement exalté par la résonance du dipôle magnétique. Adapté de [54, 84].

En utilisant de simples sphères en silicium de 200 nanomètres de rayon, une émission de luminescence non linéaire suite à un processus d'absorption à 2 ou 3 photons a pu être mesuré [54] (figure 1.27-a). Les résonances dipolaires de ces sphères vont exalter l'absorption à 2 ou 3 photons et la luminescence non linéaire profite d'une très forte exaltation aux longueurs d'onde des résonances correspondant aux quadrupôles magnétique et électrique, résonances qui présentent de fortes exaltations du champ dans le volume des sphères. L'équipe de Y.S. Kivshar [84] a utilisé des nano-disques en silicium pour exalter la génération de THG grâce à la résonance dipolaire magnétique (figure 1.27-b). A nouveau, l'exaltation du champ électrique dans le volume pour cette résonance permet une conversion de THG très efficace.

De fortes exaltations de l'émission de SHG sont par ailleurs observées dans des nano-disques en GaP qui présente une forte susceptibilité électrique  $\chi^{(2)}$  [85]. Cependant, même si le silicium est surtout utilisé pour son fort  $\chi^{(3)}$  (son  $\chi^{(2)}$  est nul dans son volume empêchant l'émission non linéaire d'ordre pair) la centrosymétrie peut être brisée aux interfaces d'une nano-sphère policristalline en silicium et une exaltation du signal de SHG est alors également observable [86].

Il est également possible d'utiliser des diélectriques  $\chi^{(2)}$  comme des nanocylindres de AlGaAs afin de créer des paires de photons intriqués grâce à un processus de fluorescence paramétrique (SPDC en anglais pour Spontaneous Parametric Down Conversion) [87].

Ces exemples montrent que les résonances de Mie électriques et magnétiques qui peuvent être façonnées indépendamment offrent de nouvelles opportunités pour optimiser les effets non linéaires. Ces structures correspondent à des premières briques pour fabriquer des matériaux diélectriques plus complexes.

De nombreux exemples de métasurfaces diélectriques ordonnées ont été développées pour l'optique non linéaire, par exemple, une surface composée d'une structure périodique de nano-disques et de bâtonnets en silicium. Une exaltation de la génération de THG est observée tandis que les interférences entre les modes provenant des bâtonnets et des disques permettent d'obtenir un système de résonance de Fano (figure 1.28-a). Cette métasurface présente une résonance en transmission avec un excellent facteur de qualité mesuré expérimentalement à 466 nm.

Alors que la structure précédente ne fonctionne que pour une longueur d'onde, l'équipe de R. Grange a montré très récemment [89] qu'une structure microscopique sphérique et désordonnée de résonateurs de BaTiO<sub>3</sub> permettait

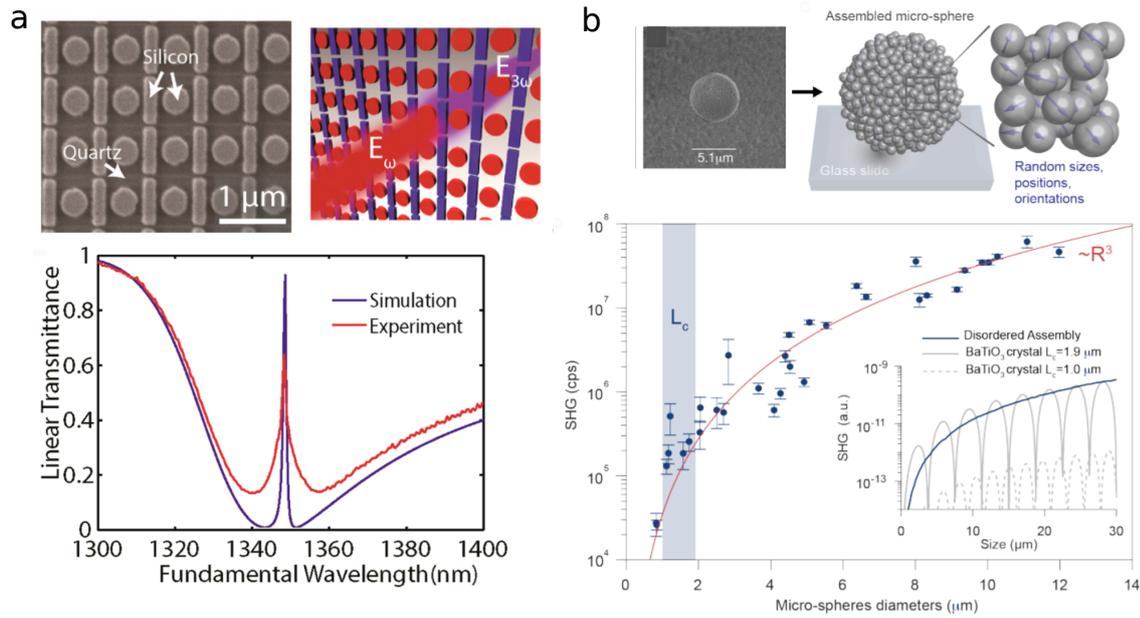


FIGURE 1.28 – (a) metasurface en silicium composé d'un disque et d'un bâtonnet permettant une exaltation de la THG et présentant des résonances de Fano conforme aux simulations, (b) une microsphère composée d'un ensemble désordonné de nanosphères en  $\text{BaTiO}_3$  permet un quasi accord de phase pour la génération de SHG (points bleus et courbes bleues dans l'insert) sur une large gamme spectrale aussi efficacement que la meilleure orientation possible de cristaux de  $\text{BaTiO}_3$  (courbes grises en insert). Adapté de [88, 89].

d'obtenir un quasi accord de phase sur une large gamme spectrale (figure 1.28-b). La structure est obtenue par assemblage désordonné de nano-cristaux de  $\text{BaTiO}_3$  pour former une sphère de diamètres micrométrique. Les cristaux possèdent tous une orientation aléatoire permettant de faciliter l'accord de phase : la génération de SHG est indépendante de l'orientation de la sphère. Expérimentalement l'exaltation de SHG augmente avec le rayon au cube de la microsphère en atteignant des valeurs du même ordre de grandeur qu'un mono-cristal parfaitement aligné de longueur comparable.

Ces différents exemples montrent l'intérêt des structures diélectriques nanométriques dont la forme permet de spectralement contrôler les résonances. Les fortes exaltations du champ associées à ces résonances permettent d'optimiser les conversions non linéaires et les propriétés optiques de diffusion. De tels systèmes, notamment désordonnés, sont donc très intéressants pour le contrôle de front d'onde

### 1.4.4 Contrôle de front d'onde pour optimiser des processus optiques non linéaires

Nous avons vu dans la section 1.1 que les milieux désordonnés permettent un contrôle spatial et temporel de la lumière en leur sortie grâce au contrôle de leurs degrés de liberté. En s'inspirant de ces techniques dans des milieux diélectriques diffusants, il est possible d'exalter des effets non linéaires et de les contrôler sans avoir à changer leur structure. Les premiers travaux ont porté sur une optimisation d'un signal de fluorescence à deux photons d'un matériau placé juste en sortie de leur milieu linéaire diffusant [28, 29, 90]. En utilisant ce signal non linéaire dans un processus d'optimisation du front d'onde, il a été possible de fortement exalter le signal non linéaire.

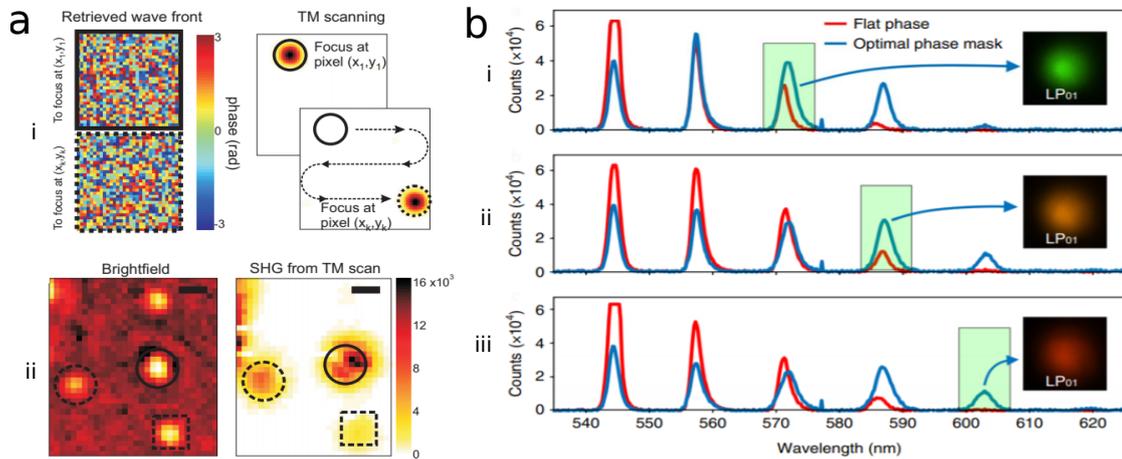


FIGURE 1.29 – (a) Optimisation en utilisant le signal linéaire comme rétro-contrôle : masque de phase (a-i gauche) utilisés pour focaliser en deux points différents (a-i droite) du cristal de KDP. Image 2D du signal SHG des cristaux (a-ii droite) obtenue en déplaçant la focalisation du signal linéaire grâce à une succession de masque de phase adaptée, position des cristaux par imagerie (a-ii gauche). (b) Trois exemples d'exaltation de signaux Raman d'ordre différent après optimisation du masque de phase. Adaptée de [91, 92].

D'autres études ont ensuite utilisé différents signaux non linéaires comme signal de retour dans le processus d'optimisation. En plaçant des cristaux de KDP derrière un milieu diffusant, il est ainsi possible d'exalter leur émission de SHG [91]. Pour s'affranchir du faible rapport signal à bruit de l'émission non optimisée de SHG, la matrice de transmission est mesurée avec le signal linéaire et permet de focaliser successivement en tous les points à la sortie du milieu diffusant (figure 1.29-a-i). Le signal SHG provenant de chaque cristal peut alors être exalté (figure 1.29-a-ii droite), permettant de retrouver la position des cristaux (figure 1.29-a-ii gauche). L'avantage de cette approche

et d'augmenter la vitesse d'acquisition et de faciliter la mesure du signal en gardant un bon rapport signal à bruit, même au début de l'optimisation ou en présence d'un milieu possédant une faible efficacité de conversion non linéaire.

Ce principe d'optimisation du signal linéaire pour exalter une émission non linéaire trouve de nombreuses applications dans l'imagerie médicale, par exemple récemment le groupe de S. Brasselet a utilisé la mesure de la matrice de transmission pour exalter l'émission SHG et CARS à travers des tissus biologique [93, 94].

D'autres études ont été menées pour l'optimisation de divers effets non linéaires comme la SHG [95] ou le signal Raman [96]. Si ces différentes études prouvent l'intérêt des milieux diffusants pour exalter des effets non linéaires sur des milieux non diffusants, elles ne s'intéressent pas à la génération d'effets non linéaires à l'intérieur même du milieu diffusant et donc au cours de la propagation de l'onde. En effet, à chaque fois, le milieu diffusant est utilisé comme une surcouche placée en amont afin de façonner l'onde EM incidente et optimiser dans un deuxième temps le signal non linéaire sur un matériau bien spécifique. Les effets non linéaires ne sont donc générés que sur une petite surface et non sur l'ensemble du volume accessible du milieu diffusant ce qui limite l'efficacité de conversion.

Si une exaltation d'effets non linéaires simplement rendue possible par la diffusion multiple intrinsèque de milieu diffusant a déjà été envisagée théoriquement [97], ce n'est que récemment que des démonstrations expérimentales furent apportées.

Dans une étude récente [92], une fibre optique multimode est utilisée comme milieu complexe : dans ce type de fibres de nombreux modes spatiaux peuvent se propager et interférer entre eux. Lorsque l'onde EM injectée dans une telle fibre se trouve être une impulsion, il va également exister une dispersion temporelle, chaque mode spectral n'ayant pas la même vitesse de propagation. Ces fibres multimodes sont le lieu de phénomènes non linéaires, comme l'émission Raman ou le mélange à 4 ondes, qui requièrent un accord de phase entre les différentes ondes. En utilisant un SLM pour façonner le front d'onde d'une impulsion nanoseconde à 532 nm injectée, dans une fibre de 100 mètres, les auteurs ont réussi à exalter un ordre particulier de la cascade Raman (figure 1.29-b) : sur ces trois exemples, on peut voir que le signal après optimisation (en bleu) est à chaque fois supérieur à celui avec une phase uniforme (en

rouge) pour les ordres Raman d'intérêts. Ce premier résultat expérimental montre que le SLM permet de contrôler les degrés de liberté de cette fibre multimode afin de privilégier en sortie un signal non linéaire particulier.

Ces résultats expérimentaux montrent que les techniques de contrôle de front d'onde permettent de contrôler les degrés de liberté dans des milieux complexes et diffusants et qu'il est possible d'exalter des effets non linéaires intrinsèques au milieu. Il est ainsi possible d'exalter les interactions lumière-matière dans le volume même d'un milieu diélectrique diffusant : on est alors capable de contrôler le spectre en sortie du milieu par un simple contrôle de front d'onde en entrée.

Ces résultats ne sont néanmoins possibles que par l'utilisation d'une longue fibre optique (ici 100 mètres) : sans cette longueur, les effets non linéaires ne seraient pas observables. En effet, si les effets non linéaires sont bien produits dans le volume du diélectrique, ils ne profitent pas des exaltations de champ proche que nous avons pu illustrer précédemment à l'échelle nanométrique. Il est donc intéressant de réduire la taille des matériaux utilisés en jouant sur les exaltations locales du champ EM, afin d'obtenir un matériau compact qui permet de contrôler spatialement et spectralement la lumière en utilisant une technique de contrôle de front d'onde.

## **1.5 Objectifs : Contrôler le champ proche en champ lointain pour optimiser les effets non linéaires**

A la vue de ce chapitre, je vais présenter ici les objectifs de cette thèse. La ligne directrice est d'exalter les interactions non linéaires entre la lumière et la matière dans des milieux complexes nanophotoniques par contrôle de front d'onde. Afin d'améliorer l'efficacité d'interaction, nous devons contrôler certains aspects de la lumière : les aspects temporels et spatiaux jouent un rôle fondamental. Par exemple, diminuer la durée d'une impulsion lumineuse ou concentrer le champ EM dans une zone spatialement réduite permettent d'augmenter les effets non linéaires.

Dans un premier temps, nous allons coupler les degrés de libertés spatiaux des surfaces d'or désordonnées à un contrôle de front d'onde déjà utilisé dans certaines structures plasmoniques. L'idée est de développer une technique de contrôle des modes plasmoniques délocalisés, la plus simple possible

## 1.5. OBJECTIFS : CONTRÔLER LE CHAMP PROCHE EN CHAMP LOINTAIN POUR OPTIMISER LES EFFETS NON LINÉAIRES

---

à mettre en place, afin d'observer une exaltation de l'interaction lumière-matière. L'utilisation des surfaces d'or désordonnées est alors toute indiquée : elles possèdent les caractéristiques indispensables au contrôle du champ EM, à savoir des modes délocalisés qui peuvent se coupler à une onde incidente en champ lointain, et un confinement du champ proche. En contrôlant ces modes délocalisés, nous allons exalter le confinement du champ déjà permis dans les nanostructures métalliques de ce type de surface. Cette exaltation du champ proche peut alors être le siège d'une exaltation de l'interaction lumière-matière, ce qui sera visible par une émission non linéaire.

Nous allons donc adapter un montage optique de contrôle de modes délocalisés afin d'exalter le signal non linéaire émis par l'or.

Au vu des limitations des structures métalliques évoquées dans la section 1.2.1, nous allons nous orienter vers la fabrication à large échelle de résonateurs diélectriques non linéaires, à la fois centro- et non centrosymétrique, dans le but de développer des milieux complexes pour le contrôle de front d'onde.

Le montage optique sera donc adapté pour réaliser de la spectroscopie en champ sombre et non linéaire simultanément d'objets uniques.

## Chapitre 2

# Méthodes expérimentales : signal non linéaire et montage optique

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux surfaces désordonnées d'or et je vais présenter les choix techniques pris afin d'être capable d'optimiser les exaltations du champ local sur cette surface d'or. Le choix d'observer la luminescence non linéaire de l'or (NPL) sera explicité et je présenterai le montage optique permettant de contrôler spatialement la phase d'une impulsion femtoseconde ainsi que la caractérisation de ce montage optique.

### 2.1 La luminescence non linéaire (NPL) pour observer les champs locaux exaltés

#### 2.1.1 Luminescence non linéaire dans les nano-structures en or

Nous venons de voir que l'un des objectifs de cette thèse est d'optimiser les interactions lumière-matière à travers l'optimisation de phénomènes non linéaires sur des surfaces d'or désordonnées. Nous allons ici nous intéresser à un phénomène non linéaire incohérent présent dans les nano-structures d'or, à savoir la luminescence non linéaire (NPL, non linear luminescence).

Contrairement aux processus cohérents déjà présentés au chapitre 1, la luminescence linéaire est un processus incohérent. En effet il s'agit d'une émission large bande de photons lorsque le matériau est excité par un fort rayonnement EM. Depuis l'état excité par l'absorption d'un photon il existera alors plusieurs moyens de désexcitation et donc différents processus d'émission de photon. Ces processus peuvent être radiatifs, émission de photons, ou non radiatifs comme la transition d'un état d'énergie à un autre par l'émission d'un phonon. Il est également possible d'enchaîner un processus non radiatif et un radiatif. Le photon émis aura alors une énergie inférieure au photon absorbé :

il s'agit d'un processus inélastique et de par des durées de vie différentes dans chacun des états d'énergies intermédiaires, il y a perte de cohérence.

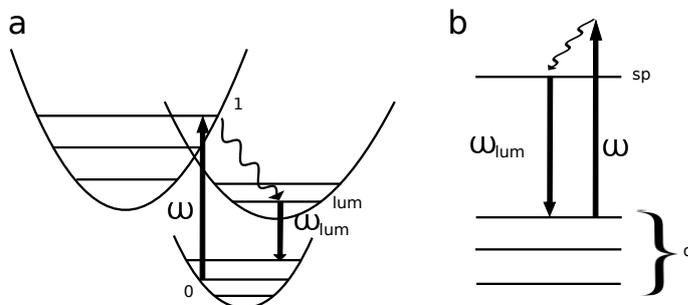


FIGURE 2.1 – (a) absorption d'un photon, puis une désexcitation non radiative a lieu vers un niveau d'énergie inférieur suivi d'une désexcitation radiative à la pulsation  $\omega_{lum}$  et (b) un mécanisme de luminescence proposé dans le cas de l'or avec une absorption inter bande entre les bandes d et la bande de conduction sp, une désexcitation non radiative puis l'émission d'un photon de luminescence.

La figure 2.1 présente un schéma de luminescence linéaire dans le cas général (a) et le mécanisme proposé dans le cas particulier de l'or (b). Dans le cas général l'absorption cohérente d'un photon excite la matière d'un niveau d'énergie 0 à un niveau 1. Il s'ensuit une désexcitation non radiative dans un état d'énergie inférieure (état l'énergie "lum", figure 2.1), puis un photon de luminescence est émis par désexcitation radiative. La première observation de luminescence linéaire de l'or fut faite en 1969 en excitant une surface d'or avec des photons dans le proche UV [98] : une émission large bande indépendante de la polarisation ou de la longueur d'onde d'excitation a alors été observée. Pour rendre compte du phénomène le mécanisme proposé est une absorption de photon qui permet une transition électronique inter-bande entre les bandes d et la bande de conduction sp (figure 2.1-b). Après un transfert non radiatif de l'électron promu, il y aura une recombinaison radiative avec un trou d'une bande d provoquant l'émission de luminescence.

L'excitation peut aussi être multi-photonique : on parle alors de luminescence non linéaire (NPL). Le mécanisme général reprend le même principe mais avec une absorption à deux ou plus photons. Ainsi ce premier processus d'absorption multiphotonique, détaillé dans la suite, est suivi d'une relaxation non radiative dans un état d'énergie inférieure. La désexcitation de cet état va alors permettre l'émission d'un photon à une énergie supérieure à celle des photons d'excitation.

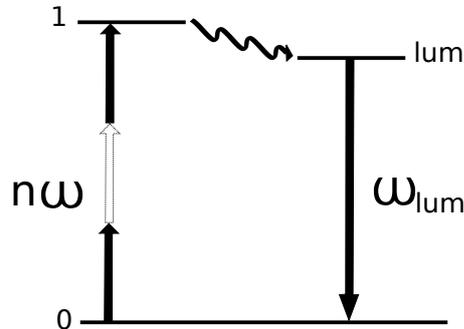


FIGURE 2.2 – Mécanisme général de luminescence non linéaire : une absorption multiphotonique excite le matériau dans un état d'énergie supérieur, un transfert non radiatif avec un second ou plusieurs autres états d'énergie a lieu puis une désexcitation radiative provoque l'émission d'un photon de luminescence.

Le schéma 2.2 présente le mécanisme général : une absorption multiphotonique excite la matière dans un état d'énergie élevé. Cette absorption est proportionnelle au  $\chi^{(n)}$  considéré ainsi qu'à l'intensité du signal incident à la puissance  $n$  : c'est un effet non linéaire en absorption. Le transfert non radiatif qui s'ensuit entre différents niveaux d'énergie réels propres au matériau va créer des temps de vie long : un déphasage va apparaître ce qui entraîne une perte de cohérence. Le dernier processus d'émission de photon est lui un processus linéaire en  $\chi^{(1)}(-\omega_{lum}, \omega_{lum})$ .

De par la dépendance en intensité du phénomène d'absorption, la luminescence non linéaire est d'autant plus visible que le champ est confiné et exalté. C'est ainsi que la première émission de luminescence non linéaire de l'or fut observée sur un film d'or rugueux, du même type que ceux utilisés en SERS, en 1981 [99]. Le spectre d'émission alors mesuré diffère de celui de la luminescence linéaire, indiquant possiblement un mécanisme différent. En effet, la présence de plasmons de surface localisés exalte fortement le champ EM entre les structures d'or : l'émission non linéaire va donc principalement provenir de la surface d'or et non du volume ce qui peut modifier le mécanisme de cette luminescence non linéaire [100].

Je vais maintenant détailler ce processus non linéaire qui, si son mécanisme d'absorption fait consensus, présente un mécanisme d'émission toujours débattu [102, 103].

En utilisant des impulsions infrarouges pour observer l'émission de luminescence, la mesure des temps de vie et l'étude de l'impact de la polarisation

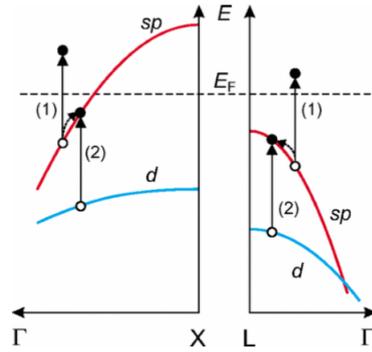


FIGURE 2.3 – Schéma d’excitation de la luminescence non linéaire : deux absorptions séquentielles à un photon proche des points de symétrie X et L. Les points noirs représentent les électrons et ronds blancs les trous. Adapté de [101].

incidente sur le spectre d’émission [101], permet de proposer un mécanisme d’absorption reposant sur une absorption séquentielle de deux photons. Cette absorption multiphotonique permet le transfert d’un électron de la bande d à la bande sp et est compatible avec une intensité d’émission de NPL indépendante de la durée des impulsions inférieures à la picoseconde [104]. La première étape consiste en l’excitation d’un électron de la bande de conduction sp qui va laisser un trou (figure 2.3). Un deuxième photon va alors promouvoir un électron de la bande d qui va se recombiner avec le trou. Par ailleurs, pour des durées d’impulsions très courtes ou des puissances élevées, une non linéarité de 4 du signal NPL est mesurée, correspondant à la présence d’un processus d’absorptions séquentielles à 4 photons : trois transitions sp-sp et une transition d-sp [105].

Le mécanisme d’émission est lui encore discuté et semble être différent de celui de la luminescence à un photon. En effet, les spectres d’émission de luminescence non linéaire sont fortement identiques sur des films rugueux d’or ou d’argent [67, 106] : les transitions inter-bandes étant d’énergie différentes pour ces deux métaux, le mécanisme d’émission ne peut pas reposer entièrement sur des recombinaisons inter-bandes. Par ailleurs la luminescence induite à un photon possède un temps de vie de la dizaine de picosecondes, contre moins de quelques picosecondes pour la luminescence induite par deux photons [106]. Ces éléments montrent que l’émission de luminescence non linéaire ne peut être réduite à des transitions inter-bandes.

L’étude de l’émission de luminescence non linéaire d’une surface d’or puis d’argent sous impulsions femtosecondes dans le proche infrarouge permet de calculer la dépendance spectrale du coefficient de non linéarité [107], coef-

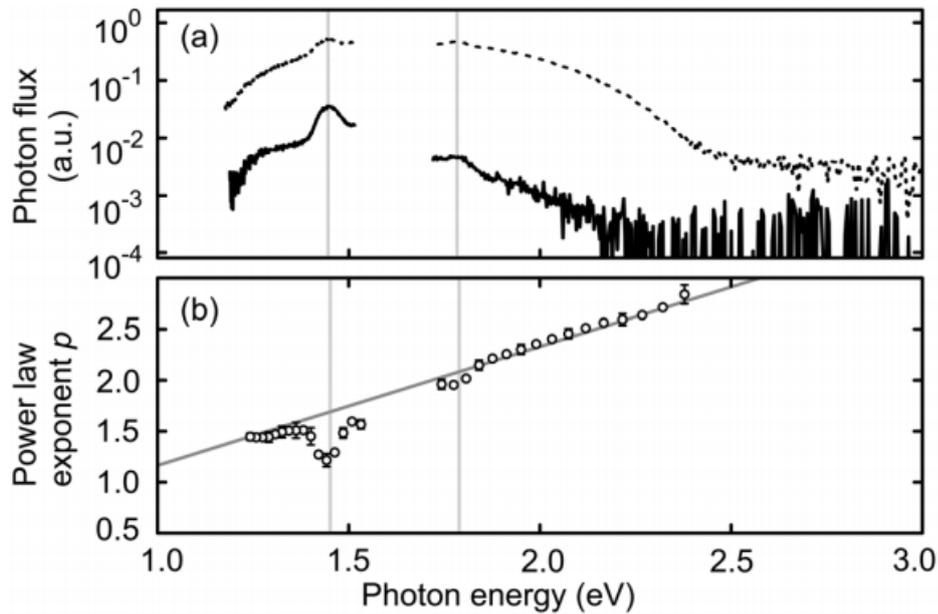


FIGURE 2.4 – Evolution du flux de luminescence avec la longueur d’onde (a) mesure du coefficient de non linéarité à l’irradiance incidente pour les différentes longueurs d’onde d’émission  $p(\mu)$ . Adapté de [107]

ficient qui présente une variation linéaire avec la fréquence du photon émis (figure 2.4-b), ce qui ne peut pas être expliqué par une recombinaison inter-bande.

En modélisant ce mécanisme par une radiation spontanée d’une distribution de Fermi-Dirac d’électrons chauds, dont la température dépend de l’irradiance de l’onde incidente, un bon accord entre la simulation (trait plein, 2.4-b) et l’expérience est obtenu. Le modèle de rayonnement de corps noir d’un gaz d’électrons chauffé par une impulsion femtoseconde permet donc d’expliquer l’observation spectroscopique de l’émission de luminescence non linéaire. Ce mécanisme de désexcitation conduit alors à des coefficients de non linéarité de l’émission NPL pouvant prendre des valeurs non entières supérieures à 1 et pouvant même dépasser 4.

A l’inverse de cette étude sur les films rugueux métalliques, une autre équipe s’est intéressé à l’émission de luminescence non linéaire dans des nano-bâtonnets d’or [108], en étudiant la réponse spectrale de l’émission de luminescence sous une excitation pulsée dans le proche infrarouge sur des nano-bâtonnets d’or. Le montage permet de réaliser le spectre d’émission ainsi que la caractérisation morphologique du bâtonnet observé, ce qui leur permet de corrélérer le spectre d’émission au spectre de résonance plasmonique associé à la morphologie de l’émetteur.

## 2.1. LA LUMINESCENCE NON LINÉAIRE (NPL) POUR OBSERVER LES CHAMPS LOCAUX EXALTÉS

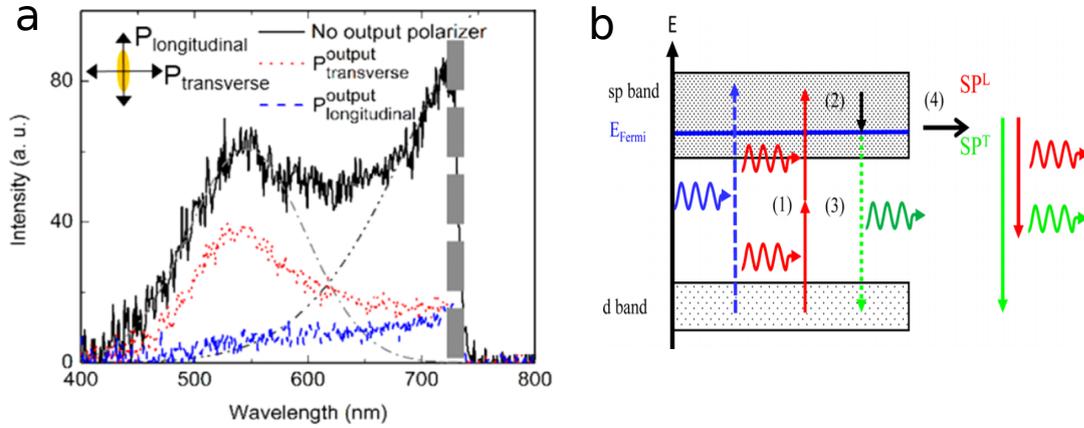


FIGURE 2.5 – Décomposition de l’émission de luminescence non linéaire suivant la polarisation longitudinale ou transverse du nano-bâtonnet émetteur (a). Schéma d’émission proposé pour la luminescence non linéaire dans les nano-bâtonnets d’or.

En étudiant la forte polarisation de la luminescence non linéaire par rapport à l’orientation traverse du bâtonnet (figure 2.5-a), un mécanisme d’excitation de la luminescence non linéaire faisant intervenir une excitation de paires d’électrons-trous entre les bandes d et la bande de conduction sp est proposé. Ce mécanisme est présenté en figure 2.5-b : une absorption de deux photons excite une paire d’électrons-trous dans la bande de conduction (1), puis l’électron chaud relaxe jusqu’au niveau de Fermi par des diffusions intrabande (2). L’émission peut ensuite se faire par une recombinaison directe de la paire (3) mais l’émission ne serait alors sensible qu’aux caractéristiques cristallines du bâtonnet. Or l’émission est sensible à la morphologie du bâtonnet : c’est donc le mécanisme (4) qui est retenu. Dans ce cas, la relaxation de l’électron chaud peut se faire en excitant un plasmon qui pourra à son tour subir une désexcitation radiative. Ce mécanisme sera bien sensible aux modes plasmoniques et donc à la morphologie.

Nous voyons donc que le mécanisme d’absorption de la NPL connaît un consensus : une absorption séquentielle à un photon et un coefficient de non linéarité par rapport à l’irradiance de l’onde incidente situé entre 2 et 3 suivant la longueur d’onde détectée en émission. Cependant le mécanisme d’émission est encore débattu.

Nous allons voir que cette émission de la luminescence non linéaire (NPL), large bande entre 450 et 550 nm, est fortement utilisée pour étudier la répartition du champ proche sur des structures plasmoniques.

### 2.1.2 Caractériser le champ proche d'une antenne plasmonique par la NPL

Afin de mesurer les champ locaux sur une structure plasmonique, les premières techniques utilisées furent des mesures SNOM (Scanning Near-field Optical Measurement). Ces mesures utilisent des pointes approchées à quelques nanomètres de l'échantillon ce qui permet de coupler le champ proche évanescent à un détecteur en champ lointain. On peut alors s'affranchir de la limite de résolution optique due à la diffraction dans les systèmes classiques. L'ouverture de collection du signal est ici inférieure à la longueur d'onde et on obtient alors des cartographie du champ proche en scannant la surface d'échantillons plasmoniques avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Grâce à cette technique, il est possible d'observer la présence des hotspots sur des films désordonnés d'or, comme déjà présenté précédemment, ou sur des antennes plasmoniques.

Cette technique possède cependant quelques désavantages. Le premier est la sensibilité de la mesure et la difficulté du montage expérimental : il faut en effet être capable d'asservir une pointe à quelques nanomètres de la surface. Ensuite la proximité de la pointe peut perturber le champ proche et donc modifier la mesure. Pour terminer, le gros défaut de cette technique est la nécessité de scanner l'ensemble de la surface : la vitesse d'acquisition est fortement limitée. Cette technique est donc inutilisable dans notre cas : pour réaliser notre expérience d'optimisation nous devons être capable d'avoir un suivi en temps réel des modifications du champ proche. Nous allons donc nous orienter vers une autre méthode d'imagerie en utilisant la luminescence non linéaire.

Grâce à sa non linéarité, la NPL a donc été utilisée afin de réaliser une cartographie des modes plasmoniques sur des structures plasmoniques [109]. En illuminant des bâtonnets d'or, couplés ou non, par des impulsions femtosecondes dans le proche infrarouge, l'émission NPL sur ces différents échantillons est mesurée en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour réaliser des comparaisons avec des simulations de champ proche. La figure 2.6-i donne une cartographie de l'émission NPL sur différentes structures excitées par des impulsions femtoseconde à 730 nm. Ces premiers résultats montrent que la NPL est effectivement sensible aux résonances plasmoniques et aux champs locaux exaltés : seuls les modes en résonance avec l'excitation sont visibles et associés à de fortes intensité NPL.

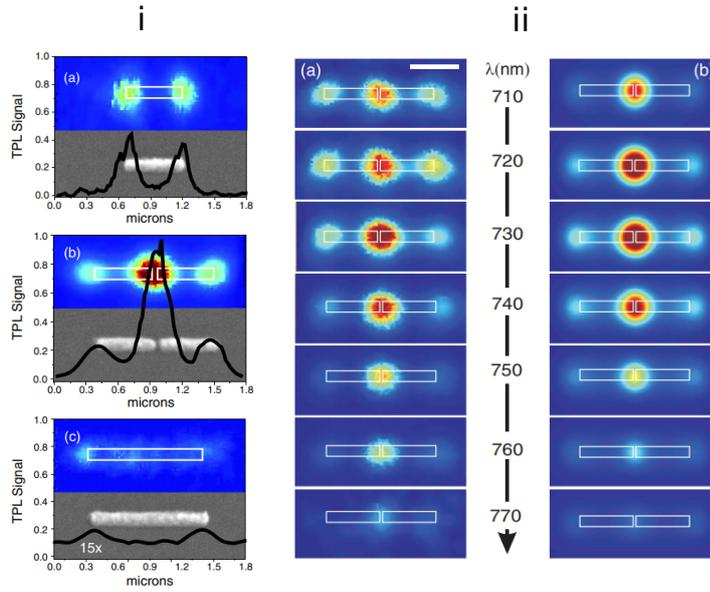


FIGURE 2.6 – Cartographie du signal NPL sous excitation femtoseconde à 730 nm (i) pour différents échantillons : (a) 1 bâtonnet de 500 nm, (b) deux bâtonnets de 500 nm couplés et (c) un bâtonnet de 1  $\mu\text{m}$ . Comparaison de la cartographie NPL pour l'échantillon de deux bâtonnets couplés de 500 nm sous différentes longueurs d'onde d'excitation avec une simulation du champ proche optique  $|E|^4$  convolué par la réponse impulsionnelle de leur système d'imagerie. Adaptée de [109].

La cartographie du signal NPL en fonction de la longueur d'onde d'excitation a ensuite été étudiée pour une structure de deux bâtonnets de 500 nm couplés (2.6-ii-a) et une simulation de la répartition du champ proche optique  $|E|^4$  pour cette même structure a été réalisée (2.6-ii-b). Afin de pouvoir comparer ces simulations aux expériences, la simulation est convoluée à un filtre gaussien 2D qui permet de simuler l'observation du signal NPL par leur système d'imagerie en champ lointain avec la limite de diffraction.

La comparaison des colonnes (a) et (b) permet de vérifier que la cartographie du signal NPL émis correspond parfaitement à la répartition spatial du champ proche optique, avec convolution, et cela hors résonance ou non.

La NPL est donc communément utilisée pour étudier expérimentalement la répartition du champ proche dans des structures plasmoniques [110] ainsi qu'en simulation [111]. Grâce à la forte sensibilité de la NPL aux champs locaux intenses, ses résultats permettent donc de conclure que le signal NPL émis par une structure plasmonique d'or permet d'y estimer la répartition du champ proche optique lorsqu'il y a hotspot par limite de diffraction. Même si la NPL ne permettra pas de donner d'information quantitative sur le champ proche elle peut en dessiner la répartition, les fortes intensités NPL étant

associées à de fortes intensités du champ local.

C'est à la vue de ces résultats que nous avons décidé de nous intéresser à ce signal pour travailler sur nos échantillons désordonnés d'or. Cela permet d'avoir une technique de détection en champ lointain relativement facile à mettre en place et qui permet d'estimer la répartition du champ local en temps réel.

### 2.1.3 Échantillon

Les échantillons que nous allons utiliser sont des dépôts d'or fins sur une lamelle de verre. Comme présenté dans la section 1.2.1, ces échantillons possèdent à la fois des plasmons de surface localisés et délocalisés. Le deuxième avantage de ce type d'échantillon est la simplicité de fabrication : contrairement aux échantillons en nano-photonique qui demandent généralement une capacité à contrôler la matière à des échelles nanométriques, ceux-ci sont fabriqués par un dépôt nanométrique grâce à une technique de vaporisation. Pour les fabriquer, nous utilisons un bâti : cet équipement possède une chambre hermétique contrôlée en température et pression à l'intérieur de laquelle la surface de dépôt ainsi que la matière à déposer sont placées (figure 2.7). L'or est ainsi placé dans un creuset et un faisceau d'électrons vient le vaporiser à très basse pression ( $P = 10^{-6}$  bar) : il se dépose alors aléatoirement sur la surface de la lamelle de verre.

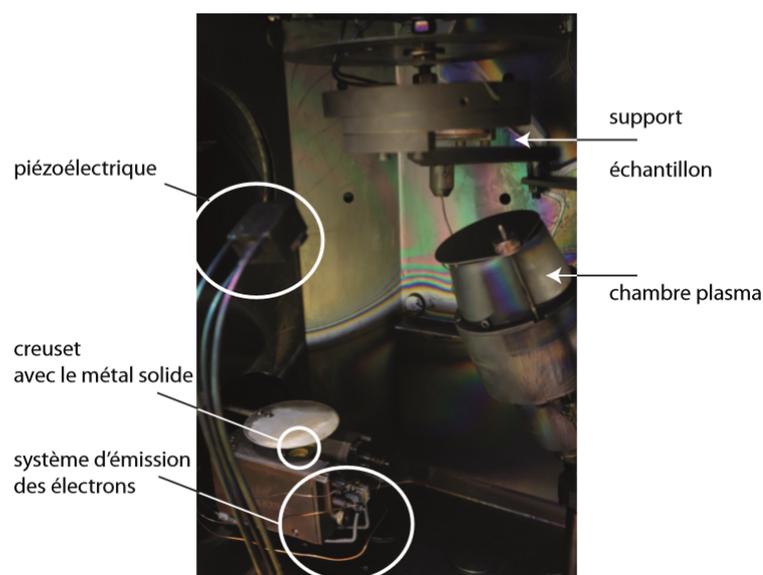


FIGURE 2.7 – Schéma du bâti utilisé pour la fabrication des échantillons : l'or vaporisé par le faisceau d'électrons se dépose sur la lamelle de verre.

## 2.1. LA LUMINESCENCE NON LINÉAIRE (NPL) POUR OBSERVER LES CHAMPS LOCAUX EXALTÉS

---

Au cours du processus, une balance à quartz mesure le poids en or déposé sur l'échantillon afin d'en contrôler l'épaisseur, après avoir réalisé une calibration entre le poids et l'épaisseur déposée. Une fois le dépôt réalisé on utilise un microscope électronique pour observer et caractériser l'échantillon dont une image MEB (microscope électronique à balayage) est donnée figure 2.8.

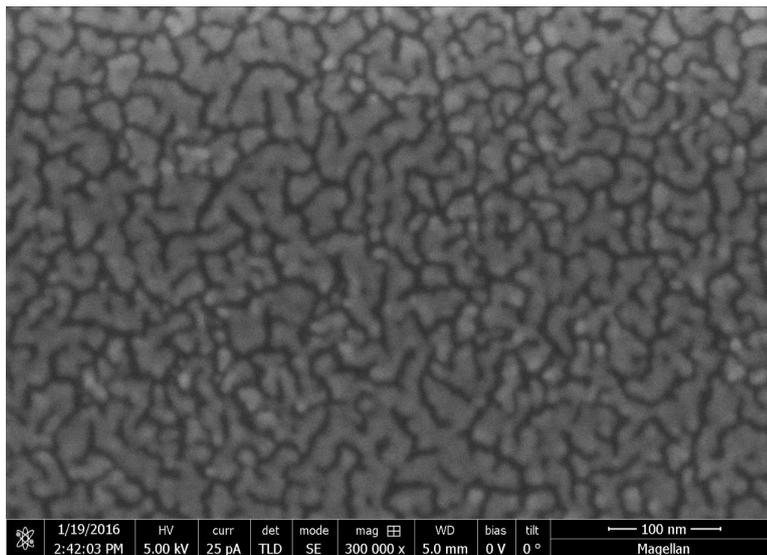


FIGURE 2.8 – Image MEB d'un échantillon d'or à la percolation réalisée par Samuel GRE-SILLON à l'ESPCI : les structures nanométriques d'or (en gris) sont entourées de vide (noir).

On retrouve sur cette image MEB une morphologie très aléatoire avec des clusters d'or de taille nanométrique répartis de façon désordonnée à la surface (en gris clair). Entre chaque cluster se trouve un espace de vide de quelques nanomètres : comme vu précédemment c'est dans ces interstices que se trouvent les confinements du champ EM par résonance plasmonique localisée appelés hotspots.

Ces dépôts peuvent être caractérisés par leur fraction surfacique : elle est définie comme le ratio de surface recouverte par le dépôt d'or et la surface totale de l'échantillon. Elle est calculée en réalisant un seuillage de l'image MEB obtenue afin de pouvoir séparer les pixels correspondant à un dépôt d'or et ceux imageant la lamelle de verre. Par définition, la fraction surfacique augmente avec l'épaisseur du dépôt, jusqu'à atteindre un seuil égal à 1 lorsque le dépôt comprend au moins une couche continue.

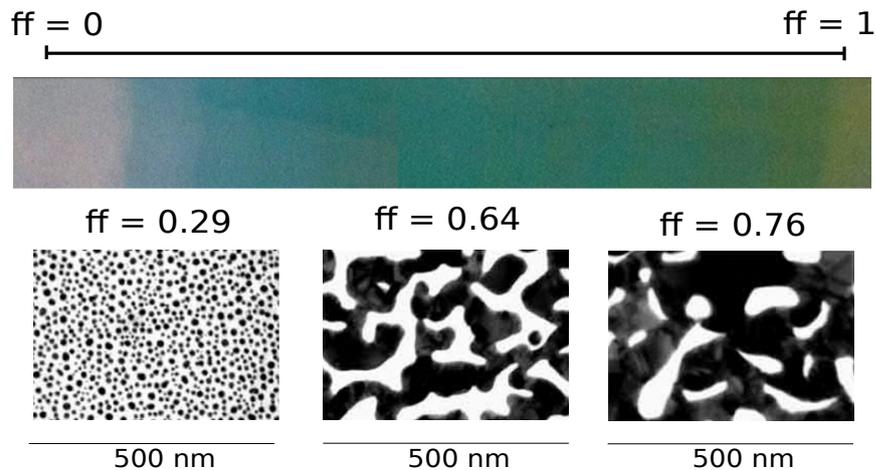


FIGURE 2.9 – Photo d’une lame de verre avec un dépôt d’or d’épaisseur croissante (haut). Image MEB de dépôts d’or pour différentes fractions surfaciques (bas)

La figure 2.9 présente une image macroscopique d’un échantillon (haut) où a été réalisé un dépôt d’épaisseur croissante : de la plus faible épaisseur pour  $ff=0$  à la plus élevée pour  $ff=1$ . En dessous sont donnés des exemples d’images MEB d’échantillons de différentes fractions surfaciques.

Comme on peut le voir, une faible fraction surfacique correspond à des îlots de matière espacés les uns des autres tandis qu’une fraction surfacique proche de 1 décrit une surface quasiment continue. On peut noter que la coloration de l’échantillon évolue avec l’augmentation de la fraction surfacique : à faible fraction surfacique, les structures nanométriques d’or donnent une teinte rosée, ce qui correspond à la résonance plasmonique en absorption caractéristique des nanoparticules d’or isolées. Pour une épaisseur très importante, on retrouve ensuite la couleur dorée de l’or.

La fraction surfacique proche de 0.6 correspond à un régime particulier appelé percolation. Ce régime est défini pour un dépôt métallique sur un milieu diélectrique comme étant la fraction surfacique nécessaire pour obtenir le premier contact électrique entre deux points opposés de l’échantillon. Il se trouve que pour ce régime, le dépôt métallique possède des caractéristiques géométriques fractales : on trouve alors les structures métalliques les plus diverses réparties aléatoirement sur la surface. Il s’agit donc de la morphologie la plus désordonnée et aléatoire sur ce type d’échantillon car on trouve toutes formes et tailles de clusters d’or.

Le désordre sub-longueur d’onde observé sur ces films fait apparaître des hotspots dans les interstices de nano-clusters d’or. Nous avons précédemment vu

## 2.1. LA LUMINESCENCE NON LINÉAIRE (NPL) POUR OBSERVER LES CHAMPS LOCAUX EXALTÉS

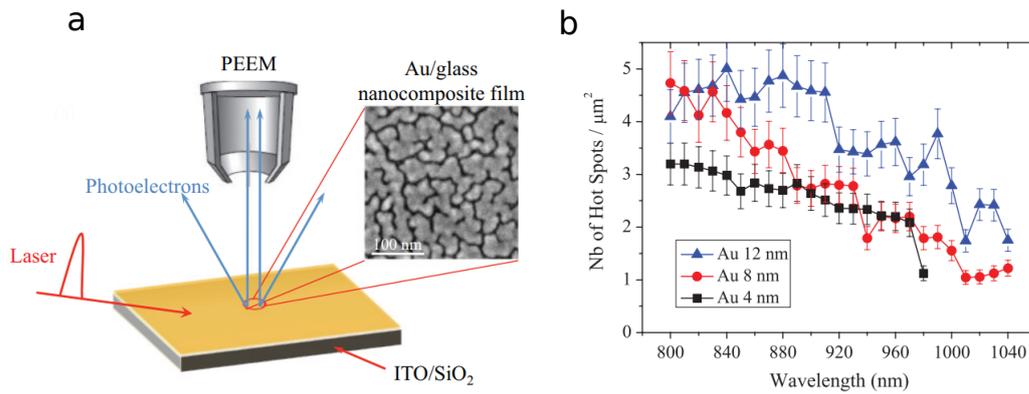


FIGURE 2.10 – (a) Principe de la mesure de PEEM (photo emission electron microscopy) : un laser impulsionnel illumine la surface d’or désordonnée et les électrons émis sont détectés. L’insert représente une image MEB des échantillons. (b) evolution de la densité de hotspots en fonction de la longueur d’onde pour des films d’or de différentes fraction surfacique. Tiré de [71].

que ces hotspots pouvait être visualisés grâce à l’émission de NPL sous une excitation impulsionnelle infrarouge. Cependant cette technique est uniquement utilisable lorsque le nombre de hotspots dans une zone de l’échantillon limitée par diffraction est de un., assurant qu’un fort signal non linéaire provient d’un fort hotspot unique et non de plusieurs hotspots regroupés.

Or en utilisant des mesures du champ proche par PEEM (photon electron emission measurement), C. Awada et al. du CEA [71] a pu compter le nombre de hotspots à la surface de ces dépôts d’or et en calculer la densité surfacique. La figure 2.10-a présente le principe de la mesure PEEM : un laser pulsé excite la surface ce qui produit l’émission d’électrons. Ces électrons sont alors détectés afin d’obtenir une mesure avec une résolution spatiale d’approximativement 20 nm. Grâce à cette technique il est possible d’obtenir une image plein champ du champ proche optique.

D’après le décompte des hotspots, pour ce type de dépôts, il y a 1 ou 2 hotspots par  $\frac{1}{4}\mu m^2$ , ce qui correspond à la limite de diffraction pour  $\lambda = 500$  nm (figure 2.10-b). Ce résultat est important car il indique que la concentration de hotspots est suffisamment faible pour utiliser la NPL de l’or et obtenir une représentation du champ proche optique en se passant de microscopie de champ proche.

Nous avons ainsi la possibilité de fabriquer relativement facilement des échantillons plasmoniques désordonnés dont les caractéristiques morphologiques à l’échelle sub-longueur d’onde présentent des confinements nanométriques du champ proche EM appelés hotspots grâce à la résonance de plasmons locali-

sés, que l'on peut observer par l'émission de NPL, mais possèdent également des plasmons propagatifs ou délocalisés qui permettent des interactions à distance du champ proche EM.

## 2.2 Montage expérimental

Nous venons de décrire les structures sur lesquelles nous allons travailler ainsi que le signal que nous souhaitons mesurer. Dans cette section je vais détailler les éléments et le montage optique mis en en place.

### 2.2.1 Les éléments de contrôle d'une impulsion femtoseconde

L'objectif est de pouvoir contrôler par une excitation en champ lointain les plasmons de surface délocalisés pour les faire interférer de façon constructive sur un hotspot et ainsi fortement exalter l'émission de NPL.

Pour obtenir une émission de luminescence non linéaire nous devons utiliser une source impulsionnelle : ce type de source permet de concentrer la puissance moyenne sur un intervalle de temps extrêmement court et ainsi augmenter ce qu'on appelle la puissance crête.

Il existe différentes méthodes permettant de passer d'une source laser en mode continu à une source impulsionnelle mais elles reposent toutes sur la même technique de sommation cohérente de modes (un mode représente une onde monochromatique), ce qui signifie qu'ils ont tous la même phase. Lorsque les différents modes vont tous être mis en phase, ce qui correspond au blocage de modes, ils vont interférer de façon constructive pour un instant  $t$  donné unique (qui se répète à intervalles réguliers) et donneront une interférence destructive (donc une puissance nulle) le reste du temps. La variation de puissance temporelle prendra la forme d'un pic et la puissance crête, correspondant à la puissance obtenue au maximum de l'impulsion, sera alors fortement augmentée (un facteur  $10^3$  par rapport à la puissance moyenne est facilement réalisable).

D'une façon générale les effets non linéaires sont observables pour des intensités de  $10 \text{ GW.cm}^{-2}$ . Pour ma part je dispose d'un laser impulsionnel Ti-Saphir (Coherent Mira 900). Cet oscillateur délivre grâce à un laser pompe de 10 W des impulsions de  $\Delta t = 2.10^{-13} \text{ s} = 200 \text{ fs}$  à une cadence de  $f=96 \text{ MHz}$  et une puissance moyenne de  $P_{moy} = 1.8 \text{ W}$  à 800 nm. On obtient une puissance crête :

$$P_{crete} = \frac{P_{moy}}{f\Delta t} = 10^4 \text{ W} \quad (2.1)$$

## 2.2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

En prenant en considération une focalisation sur une zone de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ , cette puissance permet d'obtenir une intensité de  $10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ , un ordre de grandeur en dessous de  $10 \text{ GW.cm}^{-2}$ . Cette puissance, combinée à une exaltation locale du champ grâce aux modes plasmoniques localisés me permettra d'observer une émission NPL en champ large. Par ailleurs, lors d'études effectuées précédemment à l'Institut Langevin sur le signal mesuré en SNOM sur ce types d'échantillons, un seuil de détérioration par échauffement de la surface d'or a pu être caractérisé pour une puissance incidente de l'ordre de  $100\mu\text{W}.\mu\text{m}^{-2}$  : il ne faudra donc pas dépasser une puissance incidente de  $0.25 \text{ W}$ .

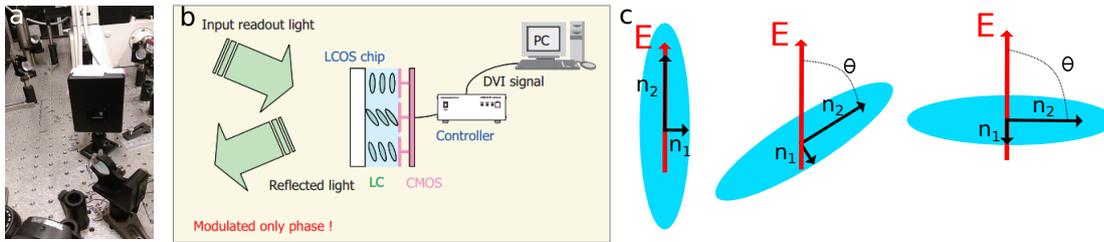


FIGURE 2.11 – (a) Photo du SLM HAMAMATSU, (b) Schéma de principe d'un SLM LCOS : une onde EM incidente est réfléchié par un miroir après avoir traversé un milieu à cristaux liquides, (c) Schéma d'orientation des cristaux liquides par rapport à l'onde EM incidente.

Pour contrôler l'onde en sortie de l'oscillateur nous allons utiliser un modulateur spatial de lumière (SLM pour spatial light modulator), dans notre cas un SLM LCOS 10468-02 de chez Hamamatsu (figure 2.11-a) fonctionnant à  $800 \text{ nm}$ . Ce dispositif est constitué d'une matrice de pixels carrés ( $792 \times 600$  de  $20 \mu\text{m}$ ) réfléchissant la lumière et permettant de contrôler spatialement la phase d'une onde EM incidente. Chaque pixel de cet instrument est formé d'un miroir au dessus duquel se trouvent des cristaux liquides confinés entre deux électrodes transparentes.

Si on s'intéresse à l'effet d'un seul pixel, on peut voir sur le schéma figure 2.11-b que l'onde incidente traverse l'épaisseur des cristaux liquides, se réfléchit sur le miroir puis traverse dans le sens inverse les cristaux avant de sortir. Or ces cristaux possèdent une biréfringence optique : ils sont caractérisés par des indices optiques différents suivant la direction du cristal  $n_1$  et  $n_2$  (figure 2.11-c).

Ainsi suivant l'orientation ( $\theta$ ) des cristaux vis à vis de la polarisation de l'onde incidente, cette dernière ne percevra pas le même indice optique  $n(\theta)$ . Or le

déphasage  $\phi$  d'une onde se propageant dans un milieu d'indice  $n(\theta)$  s'écrit :

$$\phi_\theta = \frac{2\pi}{\lambda} L n(\theta) \quad (2.2)$$

avec L la longueur du matériaux traversé. Pour l'orientation des cristaux de chaque pixel du SLM, l'onde EM subira un déphasage différent.

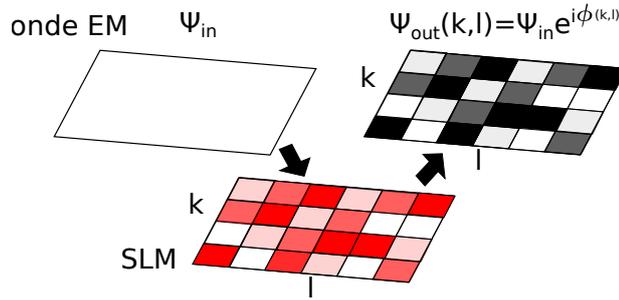


FIGURE 2.12 – Schéma présentant le déphasage spatial  $e^{i\frac{2\pi}{\lambda} L n_{k,l}}$  d'une onde  $\psi_{in}$  initialement plane imprimé par la modification de l'indice de chaque pixel  $n_{k,l}$  du SLM.

L'orientation des cristaux est contrôlée par l'application d'un champ électrique qui peut les faire tourner sur eux mêmes. Ce champ électrique est contrôlable pour chaque pixel de façon indépendante : on obtient un contrôle spatial de la phase de l'onde réfléchi (schéma figure 2.12). En négligeant son profil Gaussien (mode laser (0,0)), l'onde incidente  $\psi_{in}$  a initialement une phase uniforme : projetée sur la matrice du SLM elle va subir un déphasage à la réflexion  $\phi_{k,l}$  fonction du pixel (k,l) sur lequel elle se réfléchit. La structure spatiale de phase  $\psi_{out}$  (ou masque de phase) après réflexion sur le SLM peut se décomposer suivant chaque pixel du SLM :

$$\psi_{out}^{k,l} = \psi_{in} e^{i\phi_{k,l}} = \psi_{in} e^{i\frac{2\pi}{\lambda} L n_{k,l}} \quad (2.3)$$

On vient donc de voir qu'en illuminant l'ensemble des pixels du SLM par une même onde plane, il est possible de contrôler de façon indépendante le déphasage de l'onde EM pour chaque position de pixels. Il faut également ajouter que le seul contrôle possible est l'indice optique de chaque pixel : ainsi l'intensité n'est pas affectée et l'onde EM réfléchi par chaque pixel possède la même intensité : il s'agit d'un fonctionnement "en phase" uniquement.

Avant de pouvoir utiliser ce SLM, il est nécessaire de le calibrer afin de

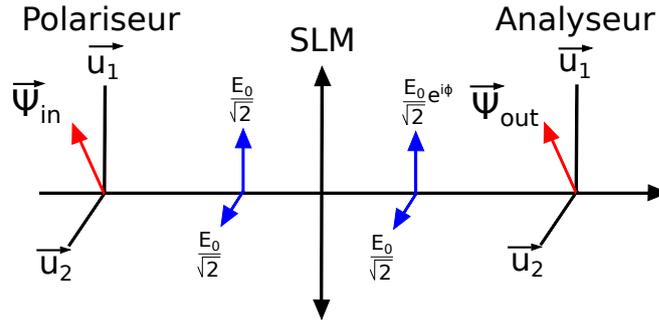


FIGURE 2.13 – Schéma du dispositif de calibration du SLM : l'onde incidente  $\psi_{in}$  est polarisée à 45 degrés du SLM. Seule la polarisation parallèle au SLM sera déphasée, puis l'onde est recombinée sur un analyseur à 45 degrés avant d'être détectée.

connaitre la correspondance entre l'intensité du champ électrique que le contrôleur doit appliquer au SLM et le déphasage résultant sur l'onde EM. Pour cela j'utilise le fait que le SLM fonctionne pour une polarisation rectiligne fixée (verticale dans notre cas, notée  $\vec{u}_1$ ). En utilisant une onde plane  $\vec{\psi}_{in}$  à 45 degrés de la polarisation de travail  $\vec{u}_1$  (figure 2.13) :

$$\vec{\psi}_{in} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cdot \vec{u}_1 + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cdot \vec{u}_2 \quad (2.4)$$

avec  $\vec{u}_2$  la polarisation perpendiculaire à  $\vec{u}_1$ . En sortie du SLM, seulement la composante suivant la direction de travail sera déphasée :

$$\vec{\psi}_{out} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\phi} \cdot \vec{u}_1 + \frac{E_0}{\sqrt{2}} \cdot \vec{u}_2 \quad (2.5)$$

En plaçant un détecteur après un analyseur à nouveau à 45 degrés on obtient alors la courbe de variation de l'intensité en fonction du déphasage appliqué dont l'expression théorique est :

$$I_{out} = I_0 \cos^2 \frac{\phi}{2} \quad (2.6)$$

Sur la figure 2.14, on peut observer les variations d'intensités mesurées, normalisées par l'intensité maximale. Avec les polariseurs d'entrée et de sortie à 45 degrés du SLM, il y a bien des variations de type  $\cos^2$  (en rouge). Le décalage à l'origine s'explique par un léger décalage d'angle entre le polariseur et l'analyseur, sans incidence sur la calibration. On observe un bon contraste, l'intensité atteignant quasiment 0. En bleu, on peut observer les mêmes variations d'intensités mais sans polariseur avant la détection : le signal mesuré ne

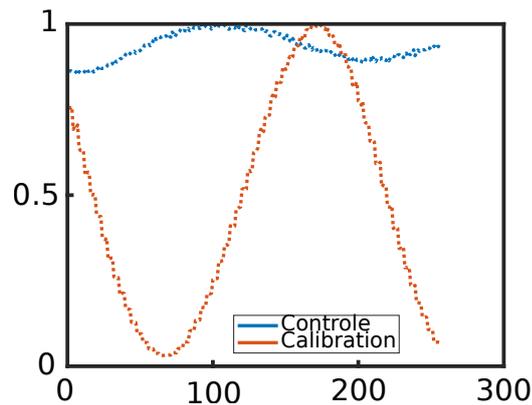


FIGURE 2.14 – Variation de l'intensité en fonction du déphasage appliqué. en bleu le contrôle sans polariseur, en rouge les variations avec les polariseurs à 45 degrés.

dépend donc plus du déphasage induit par le SLM et permet de vérifier que le SLM ne modifie pas l'intensité. De légères variations sont tout de même observables dans ce cas, de l'ordre de 10%. Cela signifie que le SLM modifie légèrement l'intensité incidente.

En conclusion, ces deux éléments nous permettent d'avoir une source avec suffisamment de puissance pour observer des effets non linéaires, même en champ large, ainsi que de contrôler spatialement la phase du champ incident.

### 2.2.2 Montage optique

Je vais maintenant détailler le montage optique qui va me permettre d'illuminer l'échantillon afin de contrôler les modes plasmoniques délocalisés. Nous avons vu que nous devons illuminer l'échantillon en plein champ et non pas focaliser l'onde incidente. En effet, nous souhaitons pouvoir contrôler des modes plasmoniques délocalisés issus de deux endroits différents de l'échantillon de façon simultanée.

Pour rappel nous souhaitons faire l'image de l'exaltation des hotspots en détectant l'émission de NPL de la surface d'or : cette émission étant par définition non linéaire avec l'intensité incidente, les non-uniformités de l'excitation incidente vont fortement modifier l'émission NPL.

Il faut donc une illumination plein champ et la plus uniforme possible, et puisque nous voulons pouvoir contrôler spatialement la phase de l'onde en différents points de la surface du film d'or nous devons conjuguer le plan du SLM au plan de l'échantillon.

La figure 2.15 reprend le montage complet. Le faisceau à 800 nm émis par

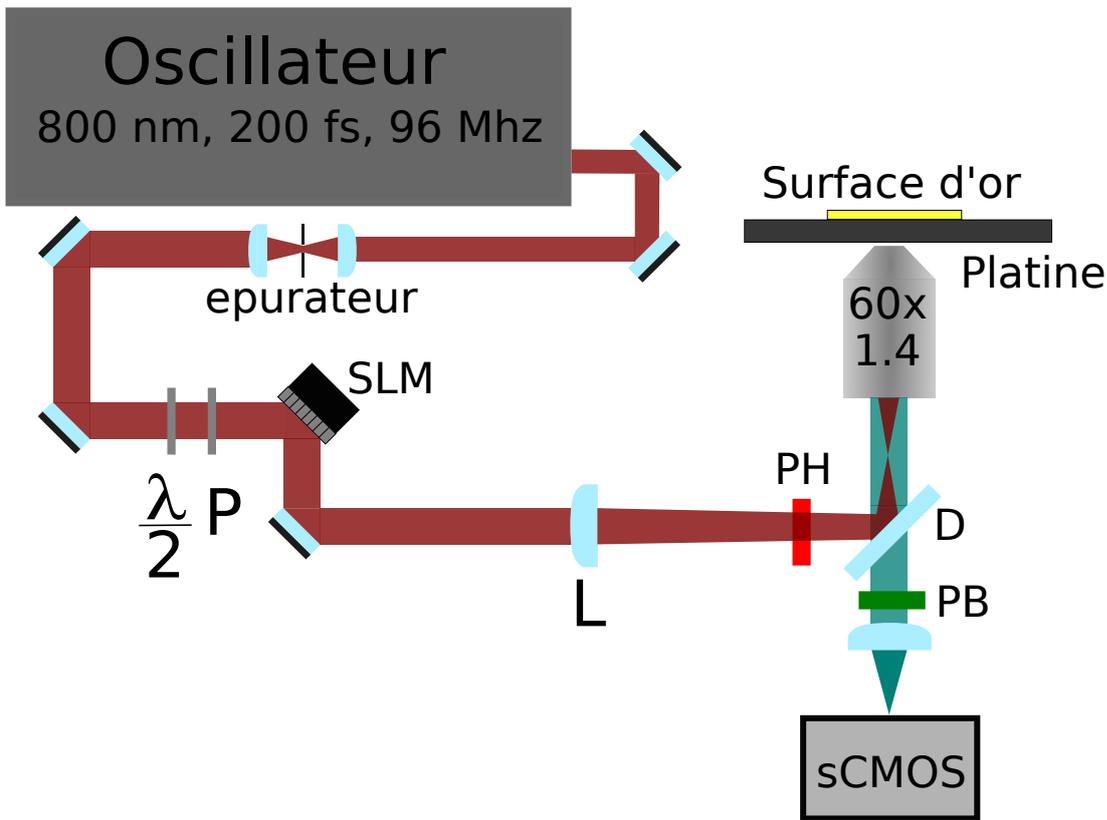


FIGURE 2.15 – Montage optique complet. Le faisceau à 800 nm émis par l'oscillateur est épuré et agrandi avant d'être polarisé (P). Une lame demie-onde ( $\frac{\lambda}{2}$ ) permet de contrôler la puissance incidente. La surface du SLM est ensuite imagée par un système type 4F composé de la lentille L ( $f=30$  cm) et de l'objectif (60x, ON 1.4) sur la surface d'or déposée sur une lame de verre elle-même déposée sur une platine piézo-électrique. Un filtre passe haut (PH,  $f_c=750$  nm) et une lame dichroïque, placés dans le cube du microscope inversé, permettent de filtrer correctement le laser. L'émission non linéaire émise par la surface est transmise par le même objectif en réflexion puis filtrée par la lame dichroïque et un filtre passe bande (400-600 nm), avant d'être imagée sur la camera sCMOS.

l'oscillateur est élargi et nettoyé par un épurateur de faisceau pour obtenir un mode Gaussien (0,0). L'ensemble lame demie-onde ( $\frac{\lambda}{2}$ ) et polariseur (P) permet de contrôler la puissance incidente tout en fixant une polarisation verticale avant le SLM. La surface du SLM est ensuite imagée sur la surface d'or par un système type 4f : la lentille (L,  $f=30$  cm) d'entrée du microscope conjugue le plan du SLM dans le plan focal arrière de l'objectif (Nikon, 60x, ON 1.4 à huile). Le plan du SLM est donc bien imagé sur la surface d'or. Le laser est filtré par un filtre passe haut (PH,  $f_c=750$  nm) et une lame dichroïque (D). La surface d'or est fixée sur une platine piézo-électrique (contrôlée par Matlab) sur un microscope inversé (Nikon Ti Eclipse), permettant des déplacements nanométriques dans le plan de l'échantillon. Le signal NPL émis par la surface est alors imagé sur une caméra sCMOS à travers le même objectif

utilisé en réflexion et filtré par la lame dichroïque et un filtre passe pas (PB, 400-650 nm).

Grâce à ce montage, la surface de l'échantillon illuminée par le laser est de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  : en considérant que le seuil de détérioration de l'or se trouve à  $100\mu\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , la puissance moyenne incidente ne doit pas dépasser 0.25W.

Afin d'obtenir des focalisations automatiques du système, j'ai installé un module piézo-électrique pour fixer l'objectif. Ce dernier permet un déplacement nanométrique dans l'axe optique de l'objectif (contrôlé par Matlab) qui, en suivant les variations du signal, permet d'ajuster automatiquement la focalisation.

Pour la détection, nous souhaitons mesurer l'émission de NPL à la surface de l'échantillon. En utilisant un microscope inversé, on observe en réflexion le signal émis qui ne possède pas la même longueur d'onde (émission large bande). La lame dichroïque réfléchit le laser mais transmet les longueurs d'onde inférieures à 700 nm (en vert sur le schéma 2.15) et un filtre passe bande permet de ne sélectionner que les longueurs d'ondes comprises entre 400 et 650 nm. Ce filtre permet de bloquer l'émission de SHG pour ne sélectionner que la NPL.

Ce signal est ensuite détecté par une camera sCMOS (PCO Edge 5.5, 2560x2160 pixels de  $6.5 \mu\text{m}^2$ ) fixée sur la sortie auxiliaire du microscope. Cette caméra très sensible (rendement quantique supérieur à 50 %) me permettra de plus facilement détecter le signal non linéaire.

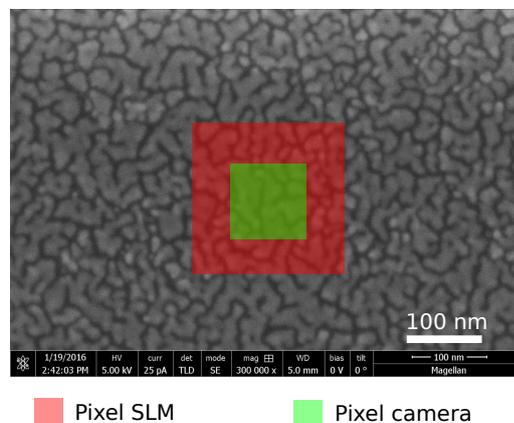


FIGURE 2.16 – Un pixel camera (vert) et SLM (rouge) représentés sur l'échantillon.

En considérant le grandissement optique du système, les pixels du SLM (de

la camera) représentent 180 (100) nm sur l'échantillon. Le SLM est utilisé en associant les pixels deux par deux afin d'obtenir un macro-pixel à la limite de diffraction qui sera caractérisée dans la section 3.3.1. On peut néanmoins l'estimer en considérant qu'un montage optique classique possède une limite de résolution de  $\frac{\lambda}{2.ON}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde d'observation et ON l'ouverture numérique du montage.

Dans notre cas, l'émission de luminescence est large bande mais la longueur d'onde médiane est 550 nm : avec une ouverture de 1.4 cela donne une limite de résolution en observation de 200 nm. La camera est donc en sur-échantillonnage par rapport au cas idéal mais cela permet de réaliser des super-localisations des hotspots. L'excitation étant à 800 nm, on obtient une limite de résolution de 285 nm : en réalisant une association de 2x2 pixels pour créer un macropixel du SLM, on se situe bien à la limite de résolution. Le schéma 2.16 donne une représentation de l'image des pixels du SLM et de la camera sur l'échantillon. On peut notamment voir que le pixel SLM, et d'autant plus le macro-pixel SLM (non représenté), illumine une zone comprenant de nombreuses nano-structures d'or. L'échantillon étant homogène par translation à ces échelles, les zones illuminées par chaque macropixel du SLM possèdent des propriétés similaires.

Par ailleurs, l'extension spatiale d'un hotspot (quelques dizaines de nm) est largement inférieure aux dimensions de l'image des pixels camera : je vais donc chercher à sur-échantillonner la détection pour pouvoir essayer de le super-localiser mais également éviter de moyenniser l'amplitude du hotspot par des pixels moins intenses. Un pixel camera représentant 100 nm sur la surface de l'échantillon je vais les associer 2x2 afin de se rapprocher de la limite de résolution en détection ( $\lambda_{NPL}^{moyen}=550\text{nm}$ ).

Ce montage optique permet donc le contrôle spatial de la phase sur l'échantillon ainsi que la détection simultanée et en temps réel de l'émission de NPL

## 2.3 Caractérisation

### 2.3.1 Observation de la NPL

Pour caractériser ce montage optique, j'ai commencé par observer le signal NPL émis par un échantillon à la percolation (semblable à la figure 2.8) avec une phase uniforme (en négligeant le mode Gaussien  $HG_{00}$  du laser) et une puissance moyenne de 100 mW comme excitation. Cette puissance est large-

ment inférieure au seuil de détérioration de l'or et est suffisante pour observer des effets non linéaires grâce aux exaltations des plasmons localisés. La NPL étant un signal non linéaire il est très sensible à la focalisation et il est donc nécessaire de parfaitement aligner et régler le montage : seulement après l'alignement et la focalisation réalisés le signal non linéaire est observable avec le laser en mode impulsionnel.

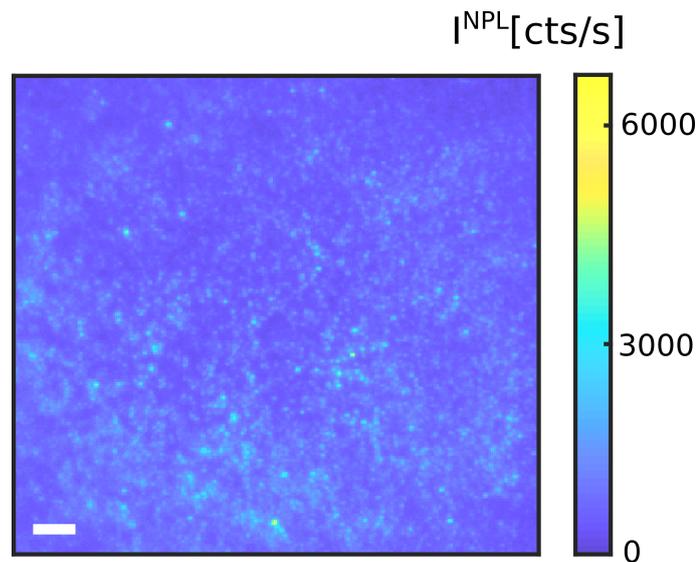


FIGURE 2.17 – Image plein champ du signal NPL émis par la surface désordonnée d'or proche de la percolation sous un masque de phase uniforme. Barre d'échelle 4  $\mu\text{m}$ , temps d'intégration 0.5 s.

Sur la figure 2.17, on peut ainsi voir ce signal de NPL émis par la surface d'or lorsque la phase de l'onde incidente est parfaitement uniforme. On peut remarquer de nombreux points brillants qui semblent aléatoires sur la surface. Ces points brillants (avec des intensités de l'ordre de 4000 cts/s par rapport à un fond moyen de 500 cts/s) correspondent à des zones de forte émission NPL et donc à des zones où le champ local est fortement exalté [112].

Dans notre cas précis, les hotspots de ces zones intenses de NPL sont donc particulièrement intenses pour la longueur d'onde et la polarisation utilisées, résultant de la somme entre un mode plasmonique localisé et l'interférence des modes délocalisés. Le contraste entre ces points intenses et le fond peut ne pas paraître très élevé sur cette image mais il faut se rappeler que, sur ce type d'échantillon, il y a en moyenne 1 à 2 hotspots par limite de diffraction. Il sera donc impossible de résoudre chacun de ses hotspots avec notre système optique.

## 2.3. CARACTÉRISATION

---

Il est important ici de rajouter que ce signal n'est mesurable que lorsque le laser est en mode impulsionnel : aussitôt le laser passé en mode continu, par choix ou par détérioration du blocage de modes, le signal disparaît totalement ne laissant que le bruit de fond. Cette grande sensibilité à la durée des impulsions est un indice de la présence d'un effet non linéaire : un signal linéaire ne dépendrait pas de la forme temporelle du signal incident.

Afin de confirmer le caractère non linéaire du signal mesuré, j'ai étudié sa dépendance en puissance incidente.

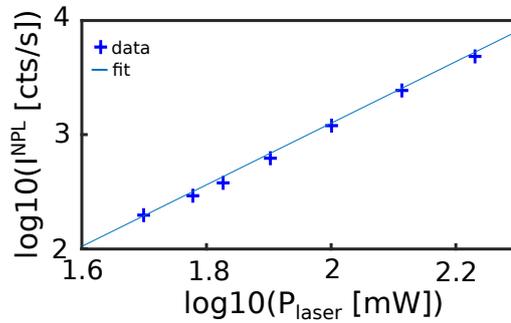


FIGURE 2.18 – Signal NPL mesuré en fonction de la puissance moyenne incidente en échelle log-log.

Sur la figure 2.18 le signal de NPL mesuré varie linéairement en échelle log-log avec la puissance incidente et peut être ajusté par une droite de pente 2.8 : la dépendance du signal NPL n'est donc pas parfaitement quadratique et le signal émis provient à la fois d'absorption à deux ou à trois photons. Ce résultat est cohérent avec les discussions sur l'origine de la NPL dans la section 2.1.1 : cela confirme que ce signal est bien la NPL de l'or et peut être utilisé pour estimer les exaltations locales du champ.

De par la complexité de ces films d'or désordonnés, il y a en moyenne 1 à 2 hotspots par limite de diffraction. Ces hotspots vont interagir avec les modes plasmoniques délocalisés et, sous une illumination de phase uniforme, ces interactions peuvent favoriser légèrement l'exaltation du champ dans certains de ces hotspots, d'où l'image de NPL observée.

### 2.3.2 Diffraction par le SLM

Nous venons de voir que les interactions entre modes localisés et délocalisés produisent des émissions de NPL réparties de façon aléatoire sur l'échantillon.

Cette description est valable en considérant une excitation homogène en intensité : la moindre fluctuation spatiale d'intensité (l'excitation de la surface de l'échantillon se fait en plein champ en conjuguant la surface du SLM à la surface de l'échantillon) peut interférer avec le signal NPL détecté.

Ainsi sur le montage optique réalisé, au delà des astigmatismes qui peuvent provoquer de légères fluctuations d'intensités, le SLM lui même est susceptible d'en provoquer de manière intrinsèque. En effet, le SLM est composé d'une matrice de pixels qui modifient de façon individuelle la phase de l'onde : il peut ainsi y avoir des sauts de phases très importants (jusqu'à  $\pi$  entre 2 pixels voisins) sur des distances proches de la longueur d'onde. On retrouve le comportement d'un réseau et cela diffracte la lumière. Cet effet est d'ailleurs parfois utilisé et tourné en avantage lorsqu'un masque périodique est appliqué sur le SLM : l'onde subit alors une diffraction et il est possible de récupérer optiquement le premier ordre de diffraction. Contrairement à l'ordre 0 qui possède une fraction de son intensité lumineuse non modulée en phase, le premier ordre est entièrement modulé en phase. Cependant, de par l'effet non linéaire que nous cherchons à observer, nous ne pouvons pas nous permettre de perdre de l'intensité en sélectionnant ce premier ordre et je suis donc obligé de travailler avec l'ordre 0.

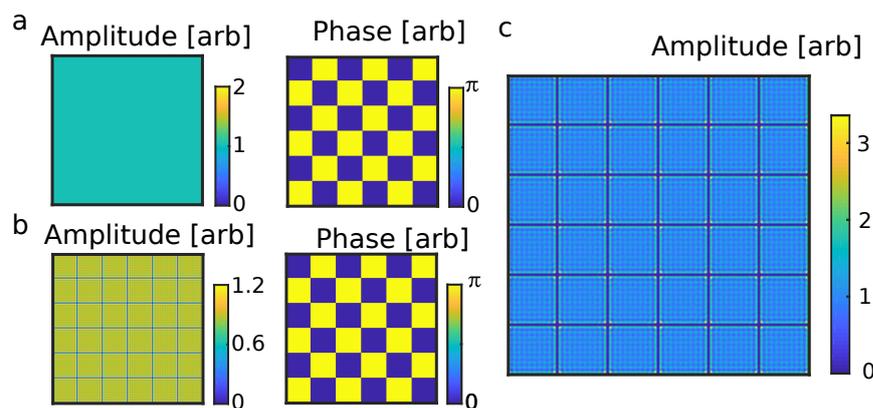


FIGURE 2.19 – Simulation de l'image de l'onde plane créée par le SLM, amplitude et phase (a), sur l'échantillon (b) puis détectée par la camera (c).

Cette forte diffraction au niveau des marches de phases ne sera pas entièrement transmise par le système optique : bien que notre objectif est une grande ouverture numérique (1.4), elle n'est pas idéale. Une partie de la diffraction sera non récupérable et ce manque d'information, ne provenant que de la phase initialement, se traduira en fluctuations d'intensités. En prenant

### 2.3. CARACTÉRISATION

---

l'exemple d'une onde d'intensité uniforme mais de masque de phase en forme de damier (figure 2.19-a) il est possible de simuler simplement son image à travers un système optique en utilisant des transformées de Fourier. En prenant une fréquence de coupure dans la plan de Fourier correspondant à l'ouverture de montage optique, on simule l'intensité de l'onde incidente sur la surface de l'échantillon (figure 2.19-b). On retrouve alors bien les variations binaires de la phase de l'onde mais l'amplitude n'est plus informée : on discerne des fluctuations au niveau des ruptures de phases avec notamment une annulation. On peut alors regarder ce que cette onde incidente va donner comme signal détecté par la camera en considérant le procédé d'émission non linéaire (figure 2.19-c). Des variations d'intensités au niveau des zones images des ruptures de phases incidentes sont bien visibles.

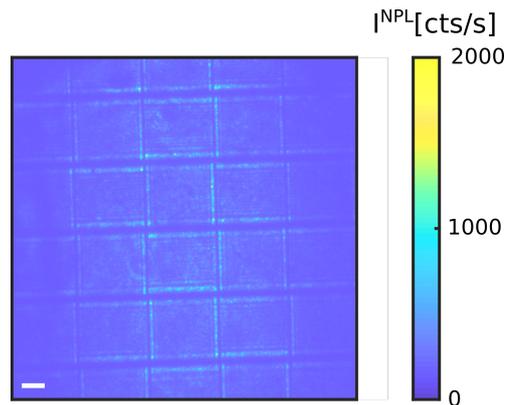


FIGURE 2.20 – Image plein champ de NPL émis par une surface d'or sous un masque de phase en damier, barre d'échelle 4  $\mu\text{m}$ .

J'ai alors réalisé la même expérience en imposant au SLM un masque de phase en damier avec des valeurs séparées de  $\pi$  afin de maximiser la marche de phase. Sur la figure 2.20, on peut voir le signal NPL émis par la surface d'or sous une illumination par un masque de phase en damier composé de deux phases différentes, 0 et  $\pi$ . Le signal moyen est constant et uniforme ce qui indique que le SLM ne modifie effectivement pas l'intensité dans son ensemble : les zones illuminées par une phase de 0 ont la même intensité que celles illuminées par  $\pi$ . Cependant, on discerne la présence du damier par un quadrillage qui apparaît aux bords de chaque zone.

Nous observons ainsi des fluctuations d'intensités qui s'étendent jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  de la zone image de la marche de phase comme celles déjà observées avec la simulation.

A la lumière de ces résultats il est évident que l'hypothèse d'un SLM modifiant uniquement la phase et non l'intensité n'est pas possible à travers un système optique à la limite de diffraction. La non-homogénéité de l'excitation devra donc être prise en compte dans la suite de l'étude, et sera notamment détaillée dans la section 3.2.

### 2.3.3 Mesure de la réponse impulsionnelle

Les hotspots que nous souhaitons optimiser ont une taille caractéristique d'une dizaine de nanomètres : il est donc important de caractériser la limite de résolution de ce montage optique. En utilisant des nanoparticules d'or déposées sur une lamelle, il est possible d'obtenir un signal non linéaire sous illumination impulsionnelle. La taille très inférieure à la limite de résolution de ces particules d'or (80 nanomètres de diamètre) permet de caractériser la réponse impulsionnelle de mon système d'imagerie (PSF).

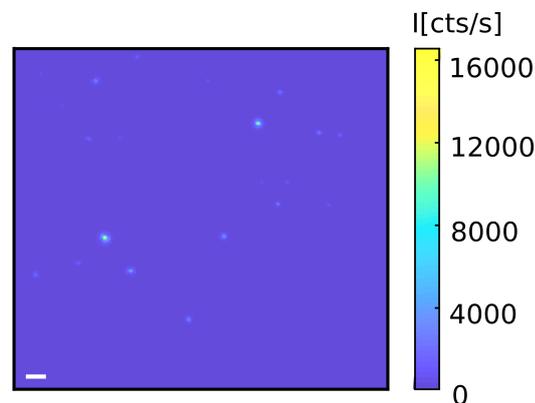


FIGURE 2.21 – Signal non linéaire émis par des nano-particules d'or de 80 nm sous une illumination à 800 nm impulsionnelle, barre d'échelle 2  $\mu\text{m}$ .

L'image plein champ du signal non linéaire des nano-particules d'or (figure 2.21) observées avec la même puissance que les échantillons d'or et avec le même temps d'intégration met en évidence des spots très intenses isolés les uns des autres, dont un ajustement gaussien sur chacun de ces points permet d'en mesurer la largeur à mi-hauteur.

D'après la distribution des largeurs à mi-hauteur avec un ajustement gaussien (figure 2.22), on peut estimer une largeur à mi-hauteur moyenne de la PSF à  $317 \pm 30$  nm.

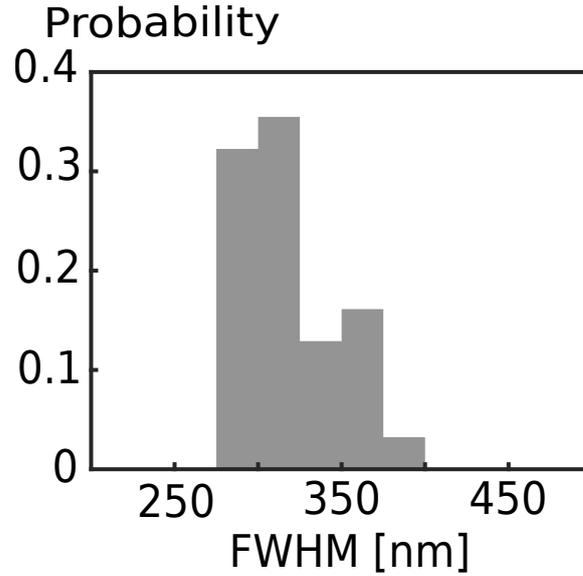


FIGURE 2.22 – Distribution des largeurs à mi-hauteur des images de nano-particules d’or de 80 nm.

Or, théoriquement, un point plus petit que la limite de résolution sera imagé par une ouverture circulaire en une tache d’Airy. Le signal détecté sur la camera sera alors de la forme (en 1D) :

$$I(x) = I_0 \left( \frac{2J_1(\pi x)}{\pi x} \right)^2 \quad (2.7)$$

avec  $x = \frac{D \sin \theta}{\lambda}$ ,  $D$  le diamètre de l’ouverture circulaire et  $\theta$  l’extension angulaire de l’image de l’objet.

Pour une observation dans la plan focal du système optique, on obtient  $x = \frac{Dr}{\lambda f}$  avec  $r$  la position sur l’écran d’observation et  $f$  la distance focale. La valeur de  $x$  pour la première annulation de la fonction de Bessel,  $x=1.22$ , permet de définir le diamètre de la tache d’Airy. L’image d’un objet limité par diffraction sera ainsi une tache de diamètre :

$$d = 2 * 1.22 \frac{\lambda f}{D} = 1.22 \frac{n\lambda}{ON} \quad (2.8)$$

avec  $ON = n \frac{D}{2f}$  l’ouverture numérique du système optique dépendant de l’indice optique du milieu.

La largeur à mi hauteur de la tâche d’Airy  $\Delta r$  est obtenue pour  $x=1.029$ , soit :

$$\Delta r = n \frac{1.029\lambda}{2ON} \quad (2.9)$$

Dans notre cas avec  $ON=1.4$ ,  $n=1.5$  et  $\lambda=550$  : on obtient  $\Delta r=303$  nm. La largeur à mi hauteur de la PSF de notre instrument (317 nm, figure 2.22) est donc en accord avec cette limite de résolution théorique.

### 2.3.4 Mesure de la stabilité mécanique

Le dernier élément à caractériser est la stabilité du montage. Pour cela, j'ai repris l'échantillon contenant les nanoparticules d'or. Pour mesurer le déplacement de l'image de ces nanoparticules d'or sur la camera avec le temps et en utilisant un masque de phase uniforme et permanent, j'ai acquis 650 images toutes les 0.5 secondes afin de correspondre aux conditions d'optimisation. En regardant l'évolution de ces images, il est possible de caractériser la dérive mécanique.

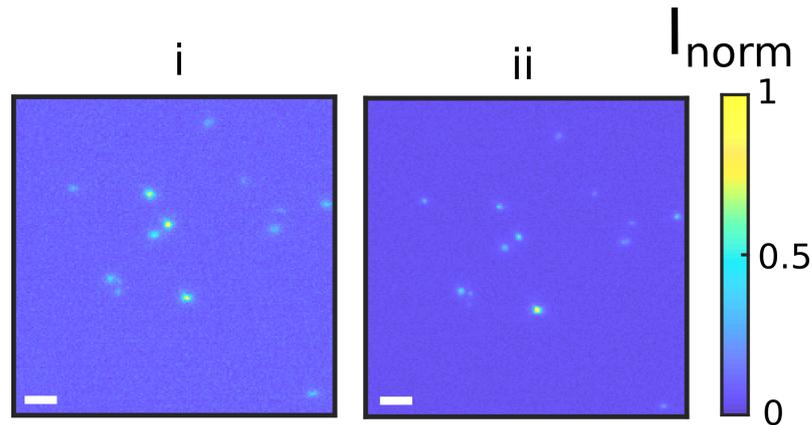


FIGURE 2.23 – Images plein champ du signal NPL de nanoparticules d'or à  $T=0s$  (i) et à  $T=10min$  (ii) sous un même masque de phase. Barre d'échelle 2  $\mu m$ .

La figure 2.23 présente une comparaison d'image plein champ du signal NPL émis par des nanoparticules d'or, sous une même illumination stable, à  $t=0$  (i) et  $t=10$  min (ii).

La position des nanoparticules semble à première vue identique entre les deux images mais en réalité on peut noter un écart de quelques pixels.

A partir des images obtenues j'ai extrait la convolution 2D de chaque image avec la première puis la valeur la plus grande. Les coordonnées associées à cette valeur maximale correspondent au déplacement à appliquer afin de superposer à nouveau l'image étudiée à l'image initiale. Cette méthode permet de suivre en fonction du temps le déplacement de l'échantillon. Le déplacement ainsi obtenu en pixel est converti en nanomètres à la surface de l'échantillon en utilisant le grandissement.

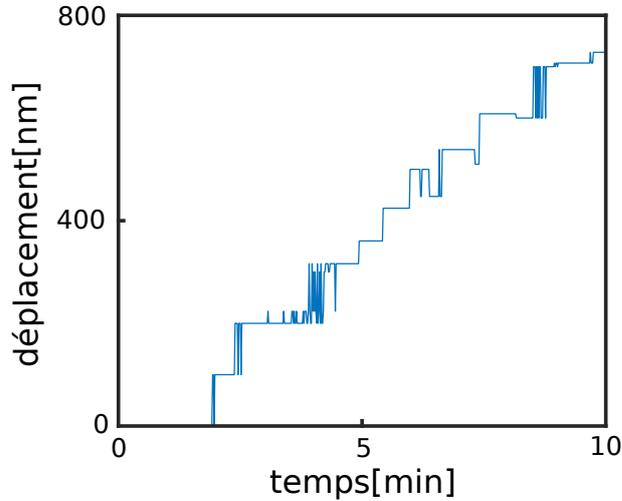


FIGURE 2.24 – Évolution de la norme du déplacement de l'échantillon de nanoparticules d'or.

L'évolution de la norme du déplacement de l'échantillon de nanoparticules d'or par rapport à la première image (figure 2.24) montre une faible instabilité dans l'exemple donné : le déplacement atteint 800 nm au bout de 10 minutes. Cela correspond à une dérive très grande devant les échelles caractéristiques de nos surfaces d'or et risque d'impacter la réalisation d'optimisations.

Ce déplacement est évidemment sensible aux conditions extérieures, notamment la dilatation thermique. En effet, pour que le laser puisse fonctionner en mode impulsif, la température de la pièce ne doit pas trop s'élever : or le fonctionnement en continu de toutes les alimentations chauffe beaucoup la pièce et il faut utiliser la climatisation pour maintenir une température basse. Cette climatisation possède un cycle propre de refroidissement, ce qui a pour effet de modifier légèrement, mais de façon continue, la température ambiante. Ainsi ces cycles thermiques peuvent être une explication aux déplacements de l'échantillon observés, et sont malheureusement difficilement supprimables. La présence d'huile en contact de l'échantillon est aussi un autre facteur qui facilite son déplacement.

Grâce à ce montage optique, il est donc possible d'éclairer l'échantillon en contrôlant spatialement à sa surface la phase de l'onde incidente et d'observer en simultané l'émission de NPL. Cette simultanéité est importante car nous souhaitons optimiser le signal NPL en modulant la phase de la lumière incidente et, pour cela, il est indispensable d'observer les modifications de ce signal en réponse à des variations de la phase incidente. Cette émission de NPL qui résulte d'une forte exaltation du champ proche d'un mode plas-

monique localisé, le hotspot, avec des interférences des modes délocalisés à proximité, ne nous permet pas de mesurer directement le champ proche mais elle offre l'avantage d'un montage optique permettant une détection instantanée. Les variations d'intensité à l'excitation entraînées par l'utilisation du SLM, ainsi que cette dérive mécanique, seront des éléments à prendre en compte dans l'étude des optimisations.



## Chapitre 3

# Optimisation de la NPL sur un dépôt d'or à la percolation

Notre objectif est de démontrer que la structuration d'un masque de phase permet une bien meilleure exaltation du champ au niveau d'un hotspot particulier choisi sur une métasurface plasmonique désordonnée. Cette optimisation peut se faire en contrôlant les interférences entre les différents modes délocalisés interagissant avec le mode localisé responsable de l'émission de la NPL. Le mécanisme d'interférence sera détaillé dans le chapitre 4 mais, en pratique, on ne crée pas de hotspot mais on sélectionne simplement une zone, limitée par diffraction, sur l'échantillon et on cherche à y optimiser les hotspots existants.

### 3.1 Optimisation de la NPL sur or

#### 3.1.1 Principe d'optimisation

Pour optimiser le signal NPL émis par la surface, j'ai développé un programme sous Matlab qui permet de modifier le déphasage appliqué par le SLM en réponse à la mesure du signal NPL.

Lors de la thèse de Pierre Bondareff à l'Institut Langevin, un montage semblable permettant de suivre l'évolution de l'émission NPL sous une modulation du masque de phase de la lumière incidente a mené à étudier l'efficacité de différents algorithmes d'optimisations. Il s'agissait d'une étude préliminaire sur la faisabilité d'optimisation du signal NPL émis par une surface d'or désordonnée. Deux types d'algorithmes ont été étudiés : un algorithme aléatoire et un algorithme à 6 phases. Dans l'algorithme aléatoire, le déphasage appliqué à chaque itération est entièrement aléatoire, alors qu'il ne peut prendre que 6 valeurs dans le deuxième algorithme. L'étude a conclu que l'al-

gorithme aléatoire permettait une meilleure optimisation en exploitant mieux les degrés de liberté tandis que l'algorithme sur 6 phases était plus reproductible.

Je me suis donc basé sur cette étude pour développer un algorithme dont l'idée est d'appliquer un déphasage itératif et aléatoire afin de converger vers un masque de phase maximisant le signal NPL émis en un point particulier de l'échantillon.

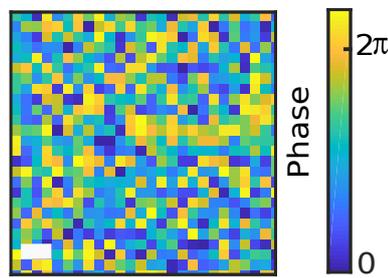


FIGURE 3.1 – Exemple de masque de phase initial affiché sur le SLM.

Au départ du processus, un masque de phase totalement aléatoire est envoyé sur l'échantillon (figure 3.1) : on obtient alors une image typique semblable à celle présentée dans la figure 3.1 et cette image nous permettra de définir l'intensité NPL avant optimisation.

On choisit ensuite le point où l'on souhaite réaliser l'optimisation. Ce point est choisi de façon aléatoire sur la surface de l'échantillon et sera appelé "point cible" dans le reste de ce manuscrit. Il correspond à une zone de l'échantillon limitée par diffraction possédant quelques hotspots où l'on souhaite exalter le signal NPL. Pour le reste de ce manuscrit, il sera toujours situé au centre de l'image plein champ.

Par ailleurs, la longueur d'interaction, qui caractérise les modifications du champ proche à distance du point d'excitation grâce à des modes délocalisés, est mesurée entre 2  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  en fonction de la morphologie de l'échantillon [75]. En modifiant la phase incidente en un point d'excitation, il est donc possible de moduler le champ proche à un point distant de plusieurs micromètres. Cette longueur caractéristique correspondant à une décroissance exponentielle, on peut se limiter à exciter des zones situées au maximum à 4 fois cette longueur du point cible. En effet, au delà de cette distance, le plasmon délocalisé aura moins de 2% de contribution en champ et pourra

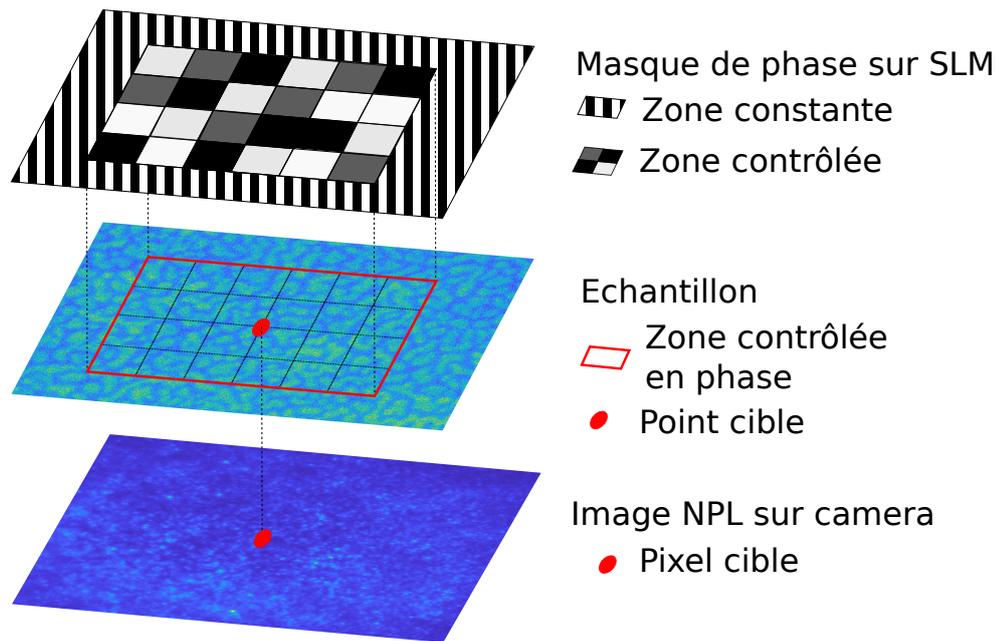


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la sélection des éléments pour l'optimisation. Un pixel cible est sélectionné sur la camera, correspondant au point cible sur l'échantillon. Une zone de taille fixée est alors sélectionnée autour de ce point pour être contrôlée en phase par l'application d'un masque de phase du SLM dont seule la partie correspondant à la zone contrôlée sera optimisée, les pixels SLM extérieurs à cette zone restant constants.

donc être considéré négligeable.

En fixant le grandissement du système optique afin qu'un pixel du SLM soit imagé sur une zone limitée par diffraction sur l'échantillon, la surface illuminée par le SLM est de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  : il ne sert à rien de contrôler la phase sur l'ensemble des pixels. Pour chaque point cible à optimiser, on définit ainsi l'ensemble des pixels dont on va optimiser la phase comme une zone carrée dont l'image sur l'échantillon sera centrée sur le point cible.

On peut voir sur la figure 3.2 la définition des différentes zones. Au départ du processus d'optimisation, un pixel cible est choisi sur la camera. Ce pixel correspond à l'image d'une zone sur l'échantillon appelée point cible. Ce pixel cible est utilisé comme pixel central dans la mesure de la NPL comme indiqué dans la section 2.2.2. Je définis ensuite une zone centrée sur ce point, appelée zone contrôlée en phase, en sélectionnant seulement les pixels SLM dont les images sur l'échantillon correspondent à cette zone. Ces pixels contrôlés en phase par le SLM et appelés "masque de phase" sont donc entourés de pixels restant constants pendant le processus.

La figure 3.3 représente le principe de l'optimisation par un algorithme génétique. A chaque itération du processus (représentée par une ligne), un masque

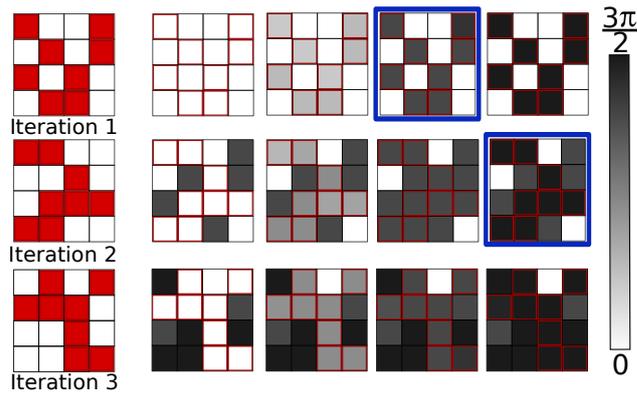


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de l’optimisation : à chaque itération un masque de phase aléatoire est sélectionné (en rouge) correspondant à une sélection aléatoire de la moitié des pixels contrôlés en phase du SLM. Les pixels sélectionnés par le masque sont ensuite déphasés de 0 à  $\frac{3\pi}{2}$  au cours de 4 déphasages, et la phase correspondante au signal NPL maximal émis par le point cible est sélectionnée (en bleu).

de phase est sélectionné (en rouge) : celui-ci correspond à une sélection aléatoire d’un nombre de pixels de la matrice du SLM égale à la moitié de la zone totale contrôlée. Le fait de sélectionner à chaque fois une moitié de pixels permet de s’assurer d’obtenir des modifications de l’émission de NPL suffisamment importantes pour pouvoir être mesurées. En effet, en ne sélectionnant qu’un seul pixel de la matrice du SLM le déphasage de cet unique pixel SLM ne serait pas perceptible sur le signal non linéaire total émis. Par ailleurs, un algorithme d’optimisation aléatoire permet d’obtenir un optimal le plus rapidement possible [113], critère essentiel comme le montre les dérives mécaniques vues précédemment.

Une fois ce masque de phase sélectionné pour l’itération en cours, les pixels du SLM associés sont déphasés simultanément sur 4 phases entre 0 et  $\frac{3\pi}{2}$  tandis que l’autre moitié des pixels est laissée inchangée, comme cela est représenté par l’évolution de la nuance de gris dans la figure 3.3.

Au cours de ce déphasage, l’intensité du signal NPL est mesurée à proximité du pixel caméra cible à l’aide d’une moyenne glissante de 2x2 pixels caméra (correspondant à 200 nm de côté sur l’échantillon) sur une aire de 3x3 pixels caméra (comme indiqué dans la section 2.2.2.).

Pour chaque itération, qui correspond à un masque de phase donné, j’obtiens ainsi 4 valeurs de signal NPL maximales provenant du point cible associées aux 4 valeurs de déphasages de l’onde incidente. La valeur maximale parmi ces 4 est alors comparée au maximum de cette valeur obtenue sur l’itération précédente.

Si la nouvelle valeur d'intensité de NPL est supérieure à celle-ci, alors ce nouveau masque de phase devient le meilleur masque. C'est donc ce dernier, entouré en bleu dans la figure 3.3, qui maximise de façon absolue le signal NPL sur l'ensemble des itérations précédentes et qui sera sauvegardé pour servir de base pour la nouvelle itération. L'itération suivante sélectionnera alors de nouveau une moitié de pixels de façon aléatoire sur ce meilleur masque de phase, puis procédera au déphasage de ces mêmes pixels et ainsi de suite. A l'inverse, si le maximum du signal NPL obtenu au cours de l'itération est inférieur au maximum précédemment sauvegardé, le masque est supprimé et on recommence du précédent meilleur masque pour l'itération suivante, qui sélectionnera une nouvelle moitié de pixels.

Ces itérations sont répétées successivement jusqu'à voir le signal NPL provenant du point cible être exalté. Ce processus peut donc être qualifié de génétique car il part toujours d'un masque de phase parent pour essayer de l'améliorer, et aléatoire car les modifications apportées au masque parent sont rendues aléatoires de par la sélection aléatoire des pixels.

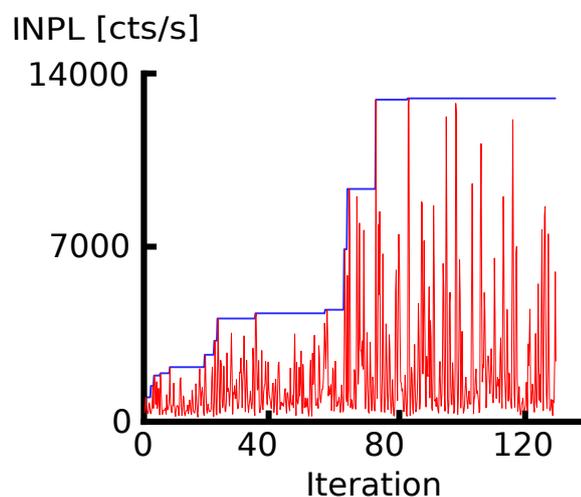


FIGURE 3.4 – Évolution du signal NPL (INPL) du point cible au cours de l'optimisation, en rouge. Maximum du signal NPL du point cible sauvegardé à chaque itération, en bleu.

On peut voir sur la figure 3.4 (en rouge) l'évolution de l'intensité de luminescence non linéaire (INPL) émise par le point cible au cours de l'optimisation : ce dernier fait apparaître que la plupart des itérations ne permettent pas d'augmenter ce signal et tendent même à le diminuer. On peut comprendre cela par le fait qu'à chaque itération, une partie des pixels est complètement modifiée et rien ne garantit que le nouvel état conserve le même signal NPL.

Au cours de l'optimisation, Le meilleur signal NPL du point cible (en bleu figure 3.4) évolue par marche de plus ou moins forte intensité. Ce mécanisme d'optimisation autorise donc beaucoup d'itérations à blanc mais il a été préféré aux algorithmes d'optimisation utilisés classiquement dans les milieux complexes [10] au vu d'un très grand nombre de degrés de liberté à optimiser en un faible temps. En effet, pour chaque mesure du signal de NPL, il faut un temps d'intégration de 500 ms auquel s'ajoute le temps de rafraichissement du SLM de l'ordre de 500 ms. Ainsi, pour chaque itération, il faut 5 secondes correspondant à l'acquisition de 4 phases différentes et d'une phase de contrôle. Au total, pour 130 itérations correspondant à 650 prises d'image plein champ du signal NPL, il faut 10 min. Or, ces 10 min se rapprochent du temps maximal autorisé par la dérive mécanique (étudiée dans la section 2.3.4) : on ne peut donc optimiser sur plus de 130 itérations correspondant à 130 degrés de liberté sur les quelques milliers que peuvent contenir les optimisations. Ce choix limité n'est donc pas optimal mais j'ai pu constater que, dans 75% des cas, le maximum absolu de NPL s'obtenait avant l'itération numéro 100, ce qui permet de valider ce nombre d'itérations. Cette conclusion rejoint les résultats obtenus par I.M. Vellekoop et A.P. Mosk [113], montrant que l'algorithme aléatoire ne permet pas d'obtenir une optimisation maximum absolue mais est plus rapide pour atteindre un optimum.

A la fin du processus, on obtient ainsi un signal NPL maximisé correspondant à un masque de phase optimal à afficher sur le SLM.

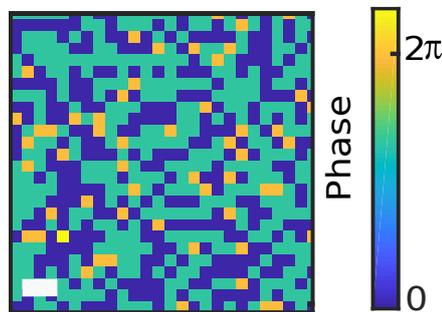


FIGURE 3.5 – Exemple de masque de phase optimal à afficher sur le SLM pour maximiser le signal NPL issu du point cible. Barre d'échelle  $1 \mu m$ .

La figure 3.5 donne un exemple de masque de phase obtenu après optimisation. On retrouve le fait que ce masque ne possède que les 4 phases différentes utilisées lors de l'algorithme. Ce masque final correspond au masque associé

à la mesure du signal NPL la plus grande, mais pas forcément au dernier masque de phase utilisé lors du processus. Dans l'exemple (figure 3.4), on peut voir que le meilleur masque correspond à l'itération 410 sur 650. Ainsi, afin de vérifier que la dérive mécanique n'a pas eu trop d'incidence sur l'optimisation, ce masque de phase optimisé est ré-affiché à la fin du processus afin de mesurer l'intensité du signal NPL en toute fin du processus. L'optimisation est considérée comme concluante seulement si ce signal mesuré en fin de processus est du même ordre de grandeur que le signal maximum mesuré au cours de l'optimisation : cela oblige à éliminer entre 20 et 40 % des optimisations suivant les conditions expérimentales, probablement à cause de la dérive mécanique. Une nouvelle optimisation sur la même zone permet d'obtenir à nouveau un fort signal NPL indiquant qu'il n'y a pas eu de modifications des structures.

Ce choix d'algorithme d'optimisation permet ainsi d'optimiser le signal NPL émis par le point cible dans un intervalle de temps restreint, bien que, par définition, l'optimisation ne sera pas maximale.

### 3.1.2 Résultats d'optimisation

En utilisant l'algorithme décrit ci dessus, j'ai pu optimiser le signal de NPL émis par la surface d'or. Chaque optimisation prend 10 min et nécessite de réaliser une focalisation optique à chaque nouvelle optimisation. Par ailleurs, l'échantillon étant posé sur un objectif à huile, il est également nécessaire d'attendre une stabilisation thermique afin de minimiser les déplacements de l'échantillon au cours du processus. Enfin, le laser ne doit pas subir une baisse de puissance ni retourner en mode continu suite à une température ou une humidité de la pièce trop importante. Ces différents éléments font qu'il est difficile de réaliser de nombreuses optimisations à la suite et d'automatiser l'ensemble de l'expérience.

Les premières optimisations ont été réalisées sur une surface d'or plasmonique proche du seuil de percolation ( $ff=0.59$ ) car c'est pour cette fraction surfacique que les longueurs d'interactions sont les plus grandes : la capacité d'optimisation est donc a priori la plus importante.

Dans ce premier cas, la zone de l'échantillon contrôlée en phase est de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ , ce qui correspond à 4 fois la longueur d'interaction observée sur ce type d'échantillon : cela permet de s'assurer un contrôle d'un maximum de zones

ayant des interactions à distance avec le point cible. En pratique, cela revient à contrôler 100x100 pixels sur le SLM, c'est à dire au maximum 10 000 degrés de liberté : à raison de 5 secondes par degrés de liberté, cela explique la nécessité d'un algorithme aléatoire.

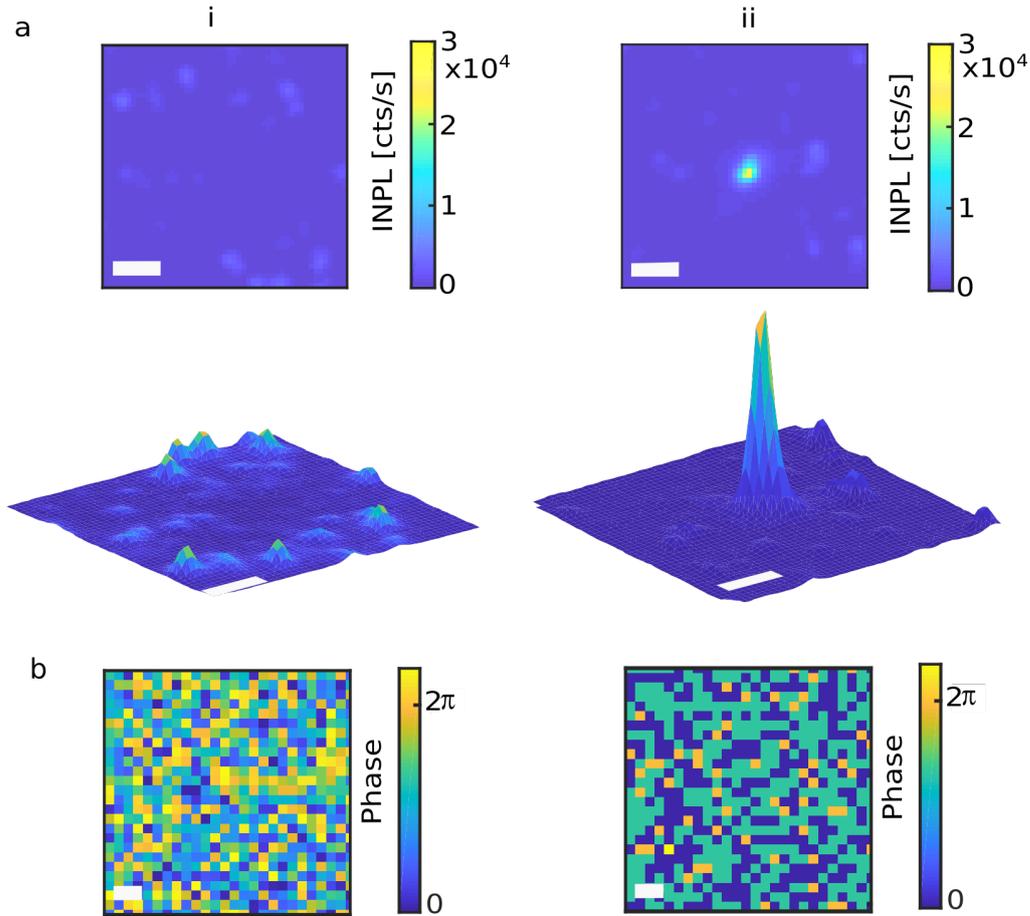


FIGURE 3.6 – Comparaison entre le début à la fin d'une optimisation typique. Image plein champ du signal NPL avant (a-i) et après (a-ii) le processus d'optimisation en 2D (haut) et 3D (bas), masque de phase correspondant : initial (b-i) et optimisé (b-ii). Barre d'échelle 1  $\mu m$ .

La figure 3.6 donne une comparaison typique entre le début et la fin du processus d'optimisation. L'image plein champ après optimisation (a-ii) fait apparaître un point très intense au centre de l'image qui n'existait pas au début du processus (a-i). Ce point très intense est situé à l'exacte position du point cible et correspond à une exaltation de presque deux ordres de grandeur du signal NPL facilement observable sur les images 3D. On peut également noter que l'intensité du signal NPL émise par des zones situées à côté du point cible diminue légèrement : en réalité il existe toujours des zones avec

un signal NPL plus important que le fond, mais la présence de ces zones est fortement moins apparentes avec l'apparition du pic NPL de la zone optimisée. Les hotspots situés à proximité du point optimisé n'ont donc pas disparu mais sont moins visibles.

Le masque de phase après optimisation (b-ii) est celui permettant d'obtenir l'intensité NPL la plus importante au centre de la zone contrôlée : la première chose que l'on peut noter est que ce masque de phase ne possède pas de figures particulières type lentille de Fresnel, ce qui indiquerait que l'onde incidente n'est pas totalement plane et se focaliserait au centre de la zone contrôlée. L'optimisation ne serait alors pas due à des interactions à distance mais plus simplement à une focalisation de l'onde incidente, ce qui exalterait de facto le signal NPL.

Par ailleurs, le masque de phase optimal semble moins complexe que le masque initial (b-i), correspondant à une combinaison spatiale des 4 phases différentes utilisées lors de chaque itération. Des essais ont été faits en augmentant le nombre de phases lors du déphasage à chaque itération, mais cela donnait un résultat similaire : le système ne s'optimisait que sur 4-5 phases au maximum. Pour diminuer le temps d'optimisation j'ai donc conservé 4 phases par itérations.

Cette tendance à augmenter l'homogénéité du masque de phase peut indiquer que seul un nombre limité de modes délocalisés intervienne dans l'optimisation. En effet, si ce nombre est bien inférieur au nombre de zones contrôlées de façon indépendante en phase (c'est à dire au nombre de pixels du SLM), on peut observer un certain moyennage du masque de phase : tous les pixels du SLM ne participent pas à l'optimisation et vont alors prendre une valeur quelconque de la phase ou celle de leurs voisins.

Afin de caractériser l'optimisation, j'ai cherché à définir un facteur d'exaltation. Pour cela je me suis intéressé au signal avant optimisation.

La distribution du signal initial de NPL avant optimisation sur une zone centrée de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  autour du point cible (figure 33.7) montre une très forte asymétrie. En effet, on trouve une majorité de pixels de la caméra dont le signal NPL ne dépasse pas quelques centaines de coups par seconde, mais il existe un petit nombre de pixels dont l'intensité dépasse les 10000 cts/s. Ces pixels possèdent une intensité hors norme et correspondent en réalité à des hotspots déjà présents à l'état initial de l'optimisation. Leur présence a déjà été discutée mais ils contribuent ici à étirer la distribution.

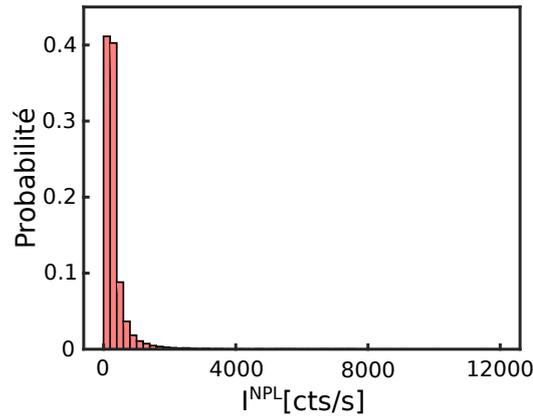


FIGURE 3.7 – Distribution de l’intensité NPL avant optimisation sur une zone centrée de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  autour du point cible correspondant à l’optimisation présentée en figure 3.6.

Cette forte asymétrie dans la distribution empêche la définition d’une simple moyenne pour la caractériser.

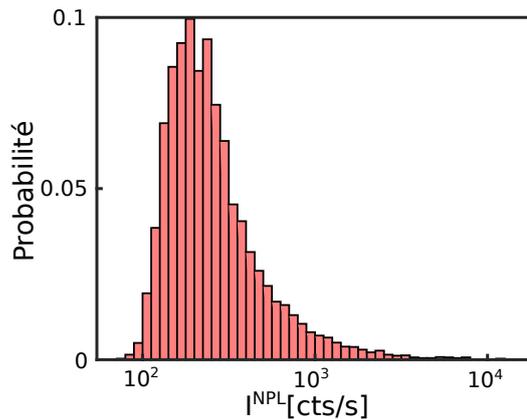


FIGURE 3.8 – Distribution de l’intensité NPL avant optimisation sur une zone centrée autour du point cible correspondant à l’optimisation présentée en figure 3.6 en échelle log-normale.

En représentant la distribution avec une échelle log-normale pour l’intensité (figure 3.8), on améliore la symétrie de la distribution : il est alors plus aisé de définir une moyenne afin de la caractériser.

Ainsi, pour définir un facteur d’exaltation  $G$  capable de caractériser l’optimisation, on normalisera le signal NPL maximal obtenu après le processus par la moyenne en échelle  $\log_{10}$  du signal initial.

$$\log G = \frac{\log(I_{final}^{NPL})}{\text{mean}(\log I_{initial}^{NPL})} \quad (3.1)$$

Pour l’expérience présentée en figure 3.6, on obtient un facteur d’exaltation de  $G=91$ .

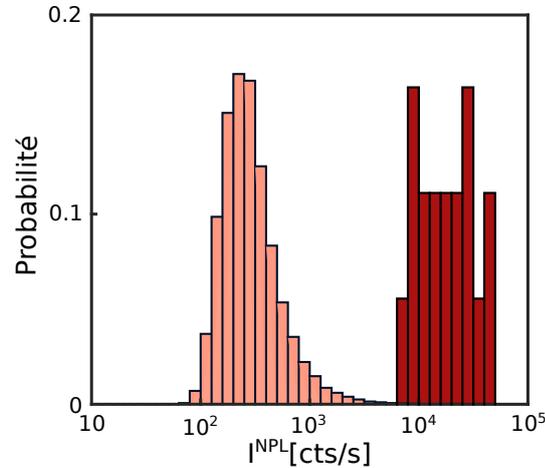


FIGURE 3.9 – Distribution de l'intensité de NPL avant (rouge clair) et après (rouge foncé) optimisation sur une surface d'or de fraction surfacique 0.59, pour 20 optimisations de 130 itérations sur une zone contrôlée en phase de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$

La figure 3.9 regroupe les résultats des optimisations sur une surface d'or à la percolation ( $ff=0.59$ ) pour 20 réalisations en des points différents de l'échantillon après 130 itérations sur une zone contrôlée en phase de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ . En clair est représentée la distribution des intensités de NPL avant optimisation pour toutes les réalisations confondues. En foncé est représentée la distribution des intensités maximales obtenues après optimisation.

On observe une nette différence entre les deux états : le signal de NPL optimisé atteint plusieurs dizaines de milliers de coups par seconde contre un signal initial de quelques centaines de coups par seconde. L'exaltation moyenne calculée,  $G$ , sur cet échantillon est de 60 avec des valeurs extrêmes à plus de 100, preuve de la réussite de l'optimisation.

### 3.1.3 Discussion

J'ai présenté dans la partie précédente les résultats des premières optimisations sur un dépôt d'or à la percolation (fraction surfacique de 0.59). En utilisant un algorithme aléatoire et itératif, j'ai réussi à optimiser l'émission de NPL provenant d'un point cible à la surface de l'échantillon choisi et différent à chaque nouvelle optimisation.

Or nous avons déjà discuté du lien entre intensité NPL et exaltation locale du champ. Ces premiers résultats suggèrent donc qu'il est effectivement possible

d'exalter le champ proche en contrôlant uniquement la phase d'une onde incidente en champ lointain. Il faudra alors vérifier les caractéristiques du hotspot obtenu.

On observe ainsi dans cette expérience le couplage entre une onde se propageant en espace libre et le champ proche d'un système plasmonique. Ce couplage d'ordinaire difficile à réaliser est permis grâce à la morphologie très désordonnée de nos échantillons et rend possible un contrôle du champ proche optique à posteriori et non à priori. Nous sommes en effet partis d'une structure désordonnée et fixée par le processus de fabrication, puis nous avons cherché à optimiser la façon dont cette structure est éclairée afin d'exalter des effets non linéaires. Cette technique peut ainsi être facilement reproduite pour changer la position du point où l'on veut maximiser la réponse non linéaire, ce qui n'est généralement pas faisable, et apporte des perspectives intéressantes.

On peut cependant voir que la distribution initiale (figure 3.8) garde une certaine asymétrie malgré une représentation en échelle log-normale : certaines valeurs extrêmes semblent alors du même ordre de grandeur que l'intensité obtenue après optimisation du point cible. A nouveau, ce résultat n'est pas perturbant car la surface de l'échantillon est initialement excitée par un masque de phase totalement aléatoire : ainsi, par l'aspect aléatoire de la surface d'or et du masque de phase, il n'est pas improbable de trouver une forte exaltation du champ initial qui produit alors un très fort signal NPL à différents endroits de la surface. Cependant cette forte exaltation n'est pas choisie, à la différence de celle obtenue à la fin de l'optimisation.

Il est donc important de préciser qu'ici l'optimisation ne crée pas une exaltation du champ à partir de rien, mais vient bien exalter un hotspot déjà présent dans la structure d'or. Nous ne changeons pas la structure du dépôt d'or : nous ne pouvons donc pas créer de hotspot mais nous pouvons les exalter de façon préférentielle.

Je vais maintenant vérifier que cette optimisation du signal non linéaire observé est bien due à ces interférences de modes délocalisés et non à de simples artefacts.

## 3.2 Identifier l'origine de l'optimisation de la NPL

### 3.2.1 Utilisation d'un échantillon de fluorescéine

Nous avons vu dans la section 2.3.2 que le SLM ne permettait pas d'obtenir une excitation parfaitement homogène en phase. Afin d'étudier l'impact de ces variations d'intensités sur les optimisations réalisées, il faut un échantillon permettant d'observer un signal non linéaire semblable à la NPL de l'or mais qui ne possède aucun plasmon localisé ou délocalisé de façon à n'être sensible qu'aux seules variations de l'intensité incidente.

Pour cela, un dépôt de film polymère uniforme dopé avec de la fluorescéine a été réalisé. En effet, la fluorescéine permet de détecter un signal de fluorescence à deux photons (TPF) lorsqu'un laser impulsionnel est utilisé.

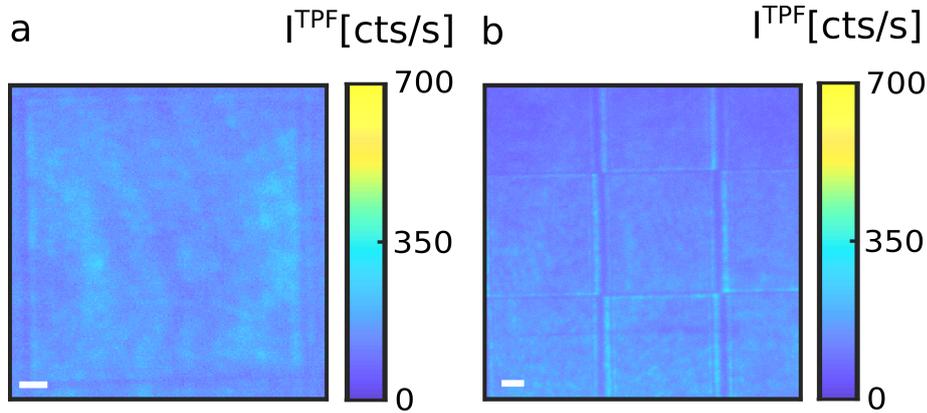


FIGURE 3.10 – Image plein de l'émission TPF par le film de fluorescéine sous un masque de phase uniforme (a) et sous un masque de damier composé de deux phases 0 et  $\pi$  (b). Barre d'échelle 4  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure 3.10 est imagé le signal TPF provenant de la surface de fluorescéine sous une excitation de masque uniforme (a) ou en forme de damier (b) composé de deux phases 0 et  $\pi$ . Sous une illumination uniforme en phase, le signal TPF est parfaitement uniforme témoignant de la bonne homogénéité du dépôt et de l'intensité de l'onde incidente : les variations d'intensités qui seront observées sur ce film seront effectivement dues à des variations d'intensités dans l'illumination.

Avec une illumination en damier, on observe seulement les bords du damier sous la forme d'un quadrillage. A ce titre, on peut voir qu'il est impossible d'attribuer une zone de l'image TPF à une phase incidente donnée : la modification de phase induite par le SLM ne se répercute pas en variations d'intensités de façon directe. Cependant, ce quadrillage, qui marque les bords des carrés du damier, est bien synonyme de diffraction au niveau des très forts

contrastes de phase sur des échelles proches de la longueur d'onde.

Le film de fluorescéine nous permet donc d'avoir un dépôt homogène de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, qui ne possède pas d'interactions à distance à sa surface mais qui émet un signal non linéaire uniforme. Outre une épaisseur très faible limitant un possible effet guide d'onde, la surface de fluorescéine ne présente pas d'aspérité permettant de coupler l'onde incidente à des ondes guidées. La fluorescence émise par la fluorescéine pourrait plus facilement être guidée, mais la perte de cohérence empêche toutes hypothèses d'optimisations du signal TPF au niveau du point cible pour des modes guidés.

Afin de pouvoir réaliser de bonnes comparaisons avec les échantillons d'or j'ai vérifié la dépendance du signal de TPF avec la puissance incidente.

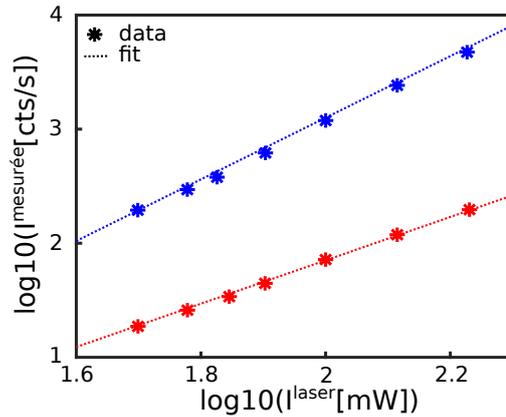


FIGURE 3.11 – Variation de la NPL émise par l'or (bleu) et de la TPF émise par la fluorescéine (rouge) mesurée (astérix) et leur courbe de tendance (pointillés) en échelle log-log.

La figure 3.11 reprend les variations du signal NPL avec la puissance incidente en bleu, auxquelles sont ajoutées ces mêmes variations pour la TPF. Dans les deux cas les variations sont linéaires en échelle log-log, avec une pente de 2 pour la TPF et 2.8 pour la NPL. Le signal détecté sur la fluorescéine est donc bien quadratique comme attendu, alors que le signal émis par la surface d'or est d'ordre légèrement supérieur comme on l'a vu précédemment.

Cette différence de non linéarité devra être prise en compte dans le reste du travail mais n'empêche pas de faire une comparaison entre les deux types d'échantillons.

### 3.2.2 Optimisation sur un film de fluorescéine

Afin d'étudier l'impact de la diffraction du SLM sur l'intensité incidente à l'échantillon, j'ai commencé par essayer d'optimiser le signal de TPF émis

à la surface de fluorescéine avec le même programme d'optimisation que sur l'or.

Pour cela le temps d'intégration, le nombre d'itérations ainsi que le montage sont rigoureusement identiques.

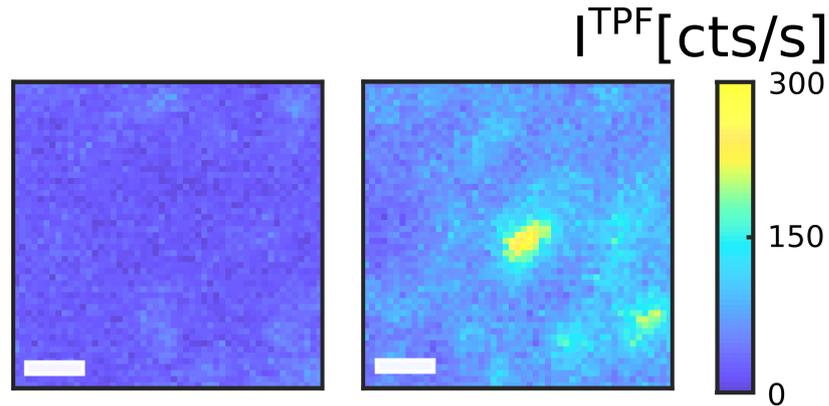


FIGURE 3.12 – Image plein champ du signal TPF émis par la surface de fluorescéine avant (gauche) et après (droite) le processus d'optimisation, barre d'échelle 1  $\mu\text{m}$ .

On peut observer sur la figure 3.12 un exemple typique d'image plein champ du signal TPF émis par la surface de fluorescéine avant (gauche) et après (droite) optimisation. Un point intense apparait au centre de l'image après le processus : ce point correspond, comme pour l'or, au point cible. Cela montre qu'en changeant seulement la phase de l'onde par le SLM, le programme d'optimisation est capable d'exalter le signal TPF provenant du point cible alors qu'il n'y a aucune interaction à distance sur ce type de surface. L'exaltation du signal TPF observée provient d'une optimisation du signal incident sur le point cible et indique que la diffraction, inévitablement induite par le SLM, peut modifier le signal non linéaire mesuré jusqu'au point de ressembler à une optimisation effectuée sur la surface d'or.

Dans l'exemple donné figure 3.12, cette optimisation d'intensité incidente ne dépasse pas un facteur 10, bien inférieur à ceux obtenus sur l'or même en rattrapant avec la différence de non linéarité.

L'optimisation est alors répétée 21 fois en différents points comme sur l'or.

Les distributions du signal TPF avant (clair) et après (foncé) optimisation données en figure 3.13 permettent de vérifier que l'optimisation observée sur fluorescéine est bien inférieure à celle obtenue sur or (figure 3.9, facteur d'optimisation  $G$  atteignant 100) avec un facteur d'optimisation moyen de 6. En

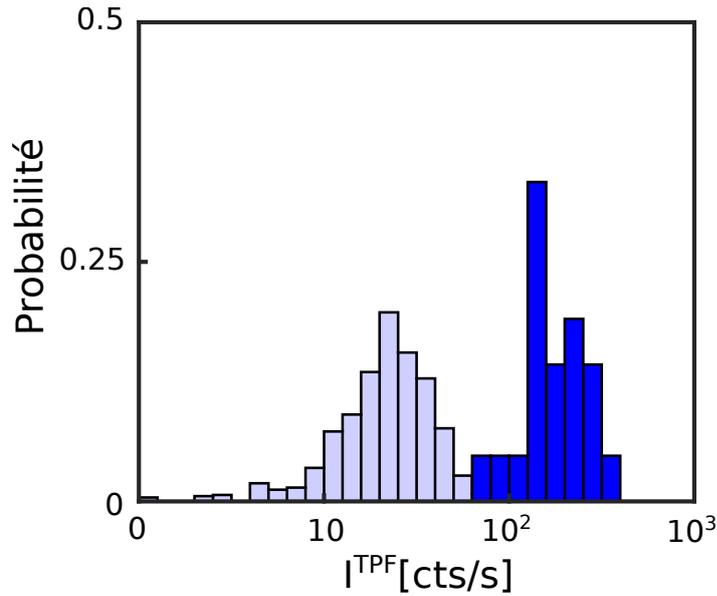


FIGURE 3.13 – Distribution de l'intensité de TPF avant (clair) et après (foncé) optimisation pour 21 optimisations du signal TPF émis à la surface de fluorescéine.

effet la moyenne du signal avant optimisation est de 50 cts/s contre une moyenne du signal après optimisation de 300 cts/s.

Le phénomène de diffraction responsable d'une optimisation du signal TPF sur la fluorescéine ne peut donc pas à lui seul expliquer les optimisations obtenues sur l'or.

### 3.2.3 Ré-affichage sur fluorescéine après optimisation

Nous avons vu qu'il était possible d'optimiser le signal de TPF émis par la fluorescéine alors que ce type de surface ne présente aucune interaction à distance : cette optimisation est due à des variations de l'intensité incidente causées par la diffraction du SLM. Au cours du processus d'optimisation, ces variations d'intensités peuvent être exaltées ce qui augmente le signal non linéaire détecté.

Afin de quantifier la proportion de ce phénomène dans les optimisations réussies sur or, j'ai cherché à afficher sur l'échantillon de fluorescéine les masques de phases obtenus après optimisation sur l'or. En effet, en utilisant la fluorescéine comme moyen de détecter les fluctuations d'intensités incidentes, on peut vérifier si le masque de phase final induit ou non une fluctuation au niveau du point cible.

J'ai commencé par vérifier que le centre de la zone contrôlée en phase correspondait bien au point cible à la fois sur l'émission de NPL et sur l'émission

de TPF. En effet, réafficher le masque optimal sur la fluorescéine nécessite un changement de lamelle ainsi qu'une nouvelle focalisation : il est donc important que le point cible, sur lequel la mesure du signal de NPL ou TPF est effectuée, corresponde bien dans les deux cas au centre de la zone contrôlée en phase, là où l'algorithme cherche à optimiser le signal. Ainsi en optimisant sur l'or puis en affichant le masque optimal sur l'échantillon de fluorescéine, il suffit de regarder au niveau du point cible afin d'y vérifier l'intensité TPF.

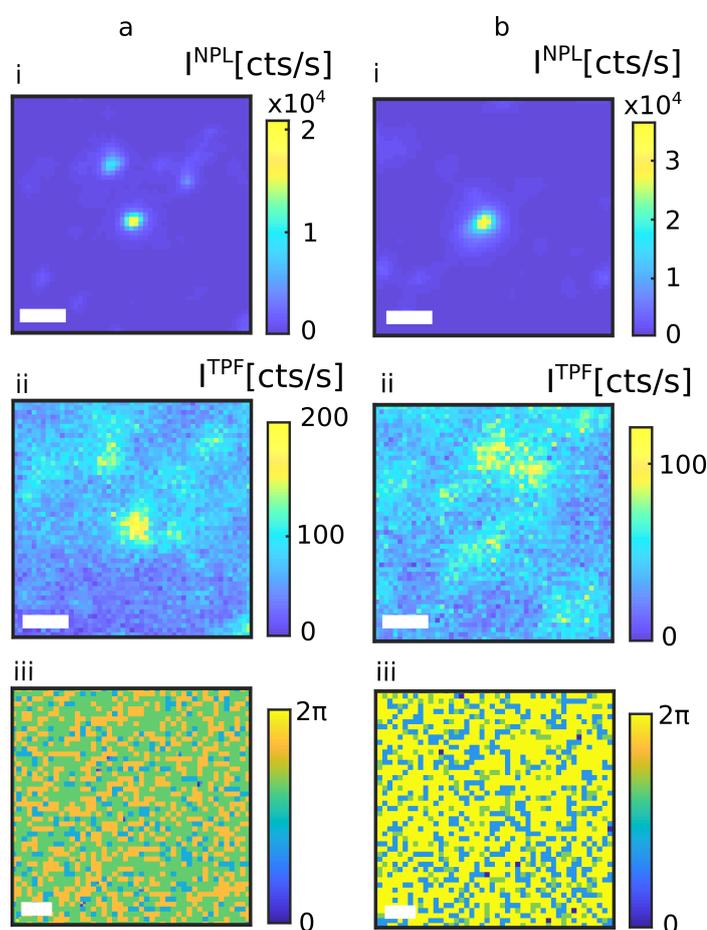


FIGURE 3.14 – Deux exemples (a et b) d'optimisation pour lesquels l'image plein champ de NPL optimisée (i) correspond au masque de phase optimisé (iii). Ce même masque après avoir été affiché sur la fluorescéine donne les images plein champ de TPF (ii). Barre d'échelle 1  $\mu\text{m}$ .

La figure 3.14 donne deux résultats typiques du réaffichage du masque de phase optimal sur la fluorescéine. La figure montre deux exemples (a et b) de masques de phases optimisés sur or (iii) dont l'affichage sur la surface d'or donne l'image plein champ de NPL (i) après optimisation. Lorsque ces mêmes masques sont réaffichés sur la fluorescéine, on obtient l'image plein champ de

TPF (ii). On peut voir que l'optimisation sur l'or fonctionne correctement avec un point très intense de NPL au centre de l'image dans les deux cas. Les masques de phase optimisés ne présentent toujours aucune structure particulière indiquant une quelconque lentille de Fresnel. Ils sont ensuite affichés sur le SLM afin d'illuminer la surface de fluorescéine et l'image plein champ de TPF centrée sur la zone contrôlée en phase permet de trouver deux comportements différents.

Dans le cas "a", on trouve au centre de l'image TPF un point plus intense. La position correspond au centre de la zone contrôlée en phase, tout comme la zone de NPL intense observée sur l'or. Cela indique que le masque de phase correspondant à cette optimisation semble effectivement produire des variations d'intensités au centre de la zone, ce qui peut fausser la mesure du facteur d'exaltation en augmentant artificiellement le signal non linéaire détecté.

En effet, dans ce cas extrême, on peut noter un facteur d'exaltation de 3 du signal TPF, ce qui correspondrait à un facteur de 4.6 sur la NPL en prenant en compte la différence de non linéarité. Or l'optimisation sur l'or dans le cas "a" correspond à un facteur d'exaltation de 80.

Les variations d'intensités du signal incident causées par la diffraction du SLM vont donc possiblement augmenter artificiellement le signal NPL émis par le point cible par rapport à l'exaltation due au contrôle unique des modes délocalisés mais elle ne peut à elle seule expliquer dans cet exemple le facteur d'optimisation obtenu.

Dans le cas "b" on retrouve un deuxième cas typique : l'optimisation sur l'or fonctionne toujours avec un point très intense de NPL au centre de l'image et un masque de phase totalement aléatoire. Cependant, dans ce cas, lors du réaffichage du masque sur la fluorescéine, on n'observe aucun signal particulier de TPF au centre de la zone contrôlée en phase. Il n'y a aucune corrélation spatiale entre le point optimisé en NPL sur l'or et une augmentation quelconque du signal de TPF sur la fluorescéine.

A l'inverse, on peut même observer que sur l'image de TPF une zone semble être légèrement plus intense que le fond, mais cela ne conduit à aucune exaltation correspondante du signal de NPL sur l'or.

Afin de vérifier ces comportements, l'expérience de réaffichage est réalisée 20 fois. La figure 3.15 présente une synthèse des résultats des réaffichages sur

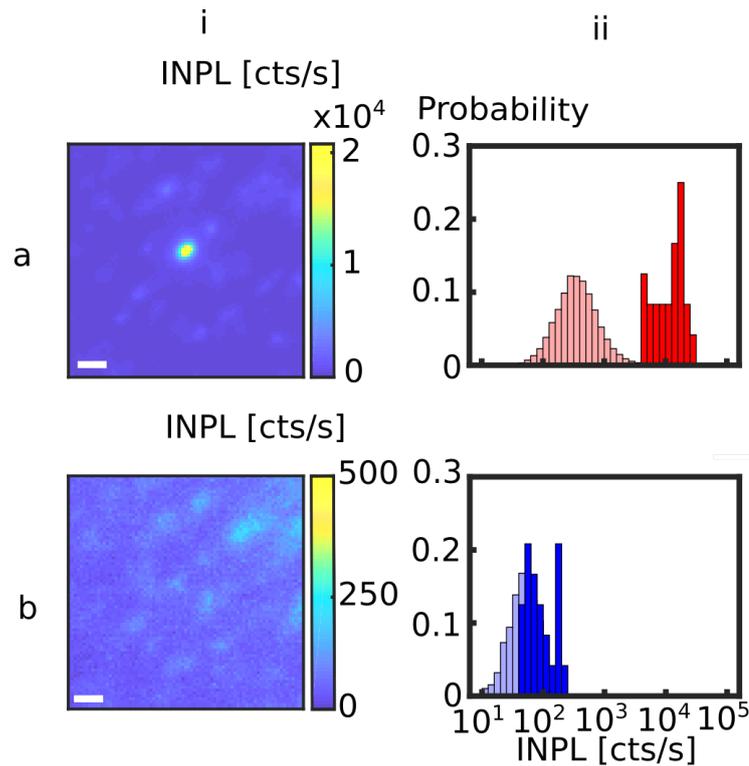


FIGURE 3.15 – Synthèse des réaffichages sur la fluorescéine du masque de phase optimisé sur l’or. La colonne i correspondant à un deuxième exemple typique d’optimisation sur l’or (a) puis de réaffichage sur la fluorescéine (b) avec une zone contrôlée en phase de  $20 \mu\text{m}^2$ . En (ii) sont données les distributions en intensité correspondante. En clair la distribution de NPL (rouge) avant optimisation et la distribution de TPF (bleu) du fond moyen, en foncé l’intensité maximale de NPL (rouge) après optimisation et l’intensité de TPF (bleu) mesurée au centre de la zone contrôlée en phase. Barre d’échelle  $1 \mu\text{m}$ .

la fluorescéine de masques de phase optimisés sur l’or. Les optimisations ont été réalisées sur un échantillon d’or correspondant à la percolation avec des zones contrôlées en phase de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ . La colonne (i) présente un second exemple typique d’image NPL plein champ après optimisation sur l’or (a) puis de l’image TPF plein champ après le réaffichage du masque de phase optimisé sur la fluorescéine (b). La colonne (ii) présente les distributions d’intensités pour les 20 optimisations réalisées : en rouge la distribution d’intensités de NPL avant optimisation (clair) ainsi que la distribution des intensités après (foncé) ; en bleu la distribution de TPF avant (clair) et après (foncé) le réaffichage du masque de phase optimisé sur l’or.

On peut voir que sur l’or, chaque optimisation a permis d’obtenir une forte exaltation du signal de NPL avec une intensité de quelques dizaines de milliers de coups par seconde en fin de processus. Le signal de NPL émis par le point cible après l’optimisation correspond toujours à une valeur non ordinaire du

signal de NPL moyen : les deux distributions avant et après optimisation sont bien séparées.

A l'inverse, lors du réaffichage du masque de phase sur la fluorescéine on peut voir que l'intensité du signal TPF émis par le centre de la zone contrôlée en phase (le point cible) ne semble pas se détacher de l'intensité moyenne : pour 75% des réaffichages cette intensité correspond même à l'intensité moyenne obtenue sur l'ensemble de l'image. Autrement dit le masque de phase ne semble pas impacter de façon significative le signal TPF émis par le point cible.

J'ai alors calculé les facteurs d'exaltations pour les deux cas : l'exaltation moyenne de l'optimisation sur l'or est de 50 contre 1.9 pour le rapport moyen entre l'intensité TPF émis par le point cible et l'intensité TPF moyenne sur l'image totale. En ajustant par la différence de non-linéarité on obtient un facteur d'exaltation induit par la diffraction du SLM de 2.4, bien loin du facteur 50 mesuré après optimisation sur l'or qui est lui du même ordre de grandeur que le facteur d'optimisation moyen obtenu précédemment (section 3.1.2).

### 3.2.4 Conclusion

Par construction, le SLM engendre nécessairement de la diffraction. Bien que son objectif soit de modifier uniquement la phase de l'onde et non son intensité, de part les variations de phase parfois abruptes sur des distances proches de la longueur d'onde, le SLM engendre forcément quelques variations d'intensités. Lorsque le SLM est utilisé dans les milieux complexes épais afin d'optimiser le signal de sortie en un point de l'espace, ces variations d'intensités sont négligeables : en effet l'objectif est alors de contrôler les différents vecteurs  $\vec{k}$  qui rentrent dans le milieu. Dans notre cas, nous réalisons la conjugaison du plan du SLM avec l'échantillon : les variations d'intensités sont alors visibles et comme le signal mesuré est non linéaire, l'impact peut être important.

Nous avons vu à ce sujet qu'il est possible d'utiliser l'algorithme d'optimisation afin d'exalter le signal de TPF émis par le point cible sur la fluorescéine. Il existe donc bien des variations d'intensités incidentes qui vont augmenter le signal non linéaire détecté sans que cela ne soit causé par une quelconque interaction à distance sur l'échantillon. Cependant, ces variations d'intensités du signal incident ne peuvent expliquer à elles seules les facteurs d'optimisa-

tion observés sur l'or, et sont par ailleurs dans de nombreux cas inexistantes. Les optimisations observées sur l'or ne sont donc pas dues à une simple optimisation du signal incident (comme sur la fluorescéine) mais à un mécanisme de contrôle de modes délocalisés, que nous vérifierons dans le chapitre 4 en comparant nos données à un modèle phénoménologique.

### 3.3 Caractéristiques de la zone de NPL optimisée

#### 3.3.1 Déplacement après optimisation

Jusqu'à présent, nous avons vu que nous étions capable d'optimiser le signal NPL émis par un point cible à la surface d'un dépôt d'or à la percolation, en utilisant un algorithme d'optimisation qui optimise un masque de phase imagé sur la surface. Nous proposons comme mécanisme une interaction complexe des modes plasmoniques délocalisés qui permettent d'exalter le confinement du champ d'un mode localisé à la surface.

Pour confirmer la présence de ces interférences, nous allons étudier la corrélation entre un masque de phase optimisé et la surface de l'échantillon : un masque de phase ne doit en principe permettre une exaltation du signal NPL que pour la surface spécifique pour laquelle il fut optimisé. Si la surface est modifiée, le masque ne correspond plus à une optimisation et le signal NPL doit diminuer.

Pour étudier cet effet, j'ai réalisé plusieurs expériences en optimisant le signal NPL sur l'or au niveau du point cible, puis en déplaçant l'échantillon grâce à la platine piézoélectrique. J'ai ensuite enregistré l'évolution du signal NPL émis pour la position correspondant au point cible en fonction du déplacement.

Ainsi, dans cette expérience, le masque de phase est celui obtenu après optimisation du signal NPL au point cible (rond rouge) pour l'expérience considérée (3.16-a), puis seul l'échantillon se décale. Le masque de phase se superpose alors à une zone différente de l'échantillon qui est légèrement décalée par rapport à la position au cours de l'optimisation (3.16-b). Je mesure ensuite le signal provenant toujours du centre de la zone contrôlée en phase (rond vert).

La figure 3.17 donne l'évolution du signal provenant du centre de la zone

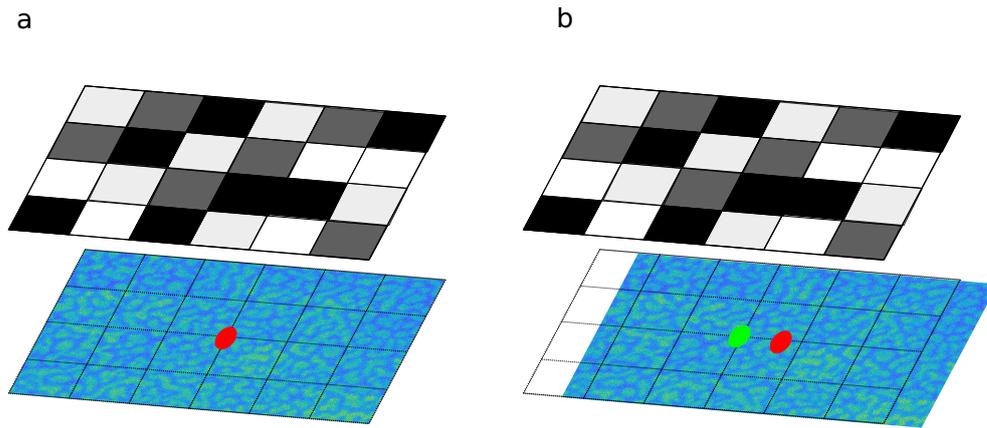


FIGURE 3.16 – Schéma montrant le déplacement de l'échantillon. Configuration à la fin de l'optimisation (a), en rouge position du point cible sur l'échantillon dont l'intensité NPL est maximale. Déplacement de l'échantillon sans modifier le masque SLM (b) et mesure du signal NPL toujours à la même position (vert) qui correspond au centre de la zone contrôlée en phase.

contrôlée en phase après optimisation en fonction du déplacement de l'échantillon pour la NPL (rouge) sur l'échantillon d'or, ainsi que pour la TPF (bleu) sur l'échantillon de fluorescéine.

Comme on peut le voir sur ces trois exemples, le signal NPL provenant du centre de l'image est bien maximum pour un déplacement nul : il correspond à l'optimisation du signal NPL provenant du point cible. Cependant, après un déplacement d'une centaine de nanomètres le signal diminue de moitié et tombe au niveau du bruit pour un déplacement de 400 nanomètres.

Cette chute très rapide du signal optimisé avec le déplacement de l'échantillon indique une forte corrélation entre le masque de phase d'illumination et la morphologie de l'échantillon. Cette interaction est très sensible au moindre déplacement spatial : en effet, l'échantillon est fortement aléatoire à l'échelle nano-métrique : un déplacement de quelques dizaines de nanomètres suffit à modifier complètement l'environnement observé.

Ensuite, cette même expérience de déplacement de l'échantillon a été réalisée sur le film de fluorescéine. Les résultats sont donnés en figure 3.17 en bleu et montrent qu'aucune modification du signal n'intervient avec le déplacement : le signal reste à la même intensité quelque soit la position de l'échantillon.

Ce résultat s'explique par le fait que l'optimisation observable sur le film de fluorescéine provient d'une simple exaltation du signal incident par la diffraction du SLM : ainsi, le film étant homogène, si optimisation du signal TPF au centre de la zone optimisée il y a, elle sera identique en tout point de

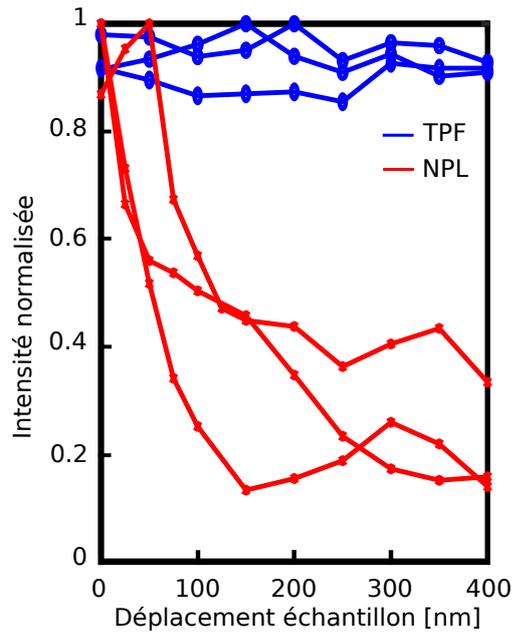


FIGURE 3.17 – Intensité de NPL (rouge) et TPF (bleue) provenant du centre de la zone contrôlée en phase après optimisation en fonction du déplacement de l'échantillon.

l'échantillon.

Ces résultats confirment que c'est bien le masque de phase qui contrôle l'optimisation, via les interférences de différents modes délocalisés, et non les modulations de l'intensité incidente comme c'est le cas pour la fluorescéine.

### 3.3.2 Dimension de la zone NPL optimisée

Après avoir vérifié que l'optimisation était bien due au masque de phase et sa très forte dépendance avec la morphologie de la surface, je vais simplement mesurer l'extension spatiale de la zone optimisée en NPL.

Pour chaque optimisation, j'ai ajusté l'image 2D de la zone NPL intense par une gaussienne 2D afin de calculer la largeur à mi-hauteur. La distribution en figure 3.18 permet de comparer la distribution des largeurs à mi-hauteur obtenues avec les nano-particules d'or (en gris) et avec les points optimisés de NPL sur la surface d'or. Les deux distributions sont confondues avec comme valeur moyenne  $317 \pm 30$  pour les nanoparticules d'or et  $330 \pm 30$  pour les points optimisés de NPL.

On voit que les points optimisés ont une extension spatiale égale à la PSF : les zones d'où provient ce signal sont alors au plus égales à la limite de diffraction, c'est à dire bien inférieures à la longueur d'onde.

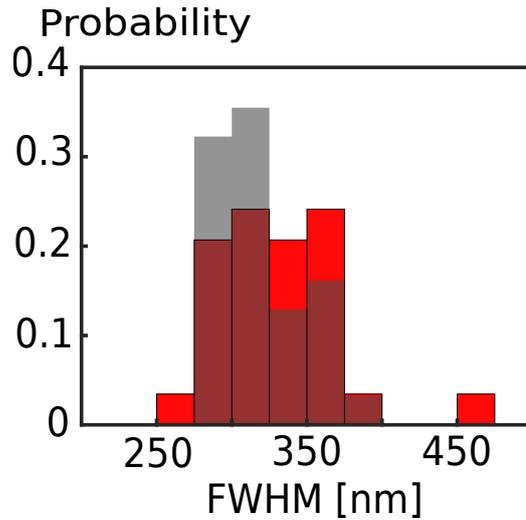


FIGURE 3.18 – Distribution des largeurs à mi-hauteur obtenues sur les nano-particules d’or (gris) et sur les points optimisés de NPL sur l’échantillon d’or (rouge).

Cette zone NPL intense limitée par diffraction est compatible avec l’optimisation d’un mode localisé dont la taille typique est la dizaine de nanomètres. En considérant que notre technique permet de contrôler des modes délocalisés à la surface de l’échantillon, il est possible de les faire interférer afin d’exalter un hotspot présent dans la zone du point cible, ce qui augmentera le signal NPL émis par cette zone, signal dont on sait que les fortes intensités dans les structures plasmoniques proviennent de l’exaltation locale du champ proche.

#### 3.3.3 Influence de la dérive mécanique sur les optimisations

Les résultats de la section 3.3.1 sur la modification du signal NPL optimisé suite à des déplacements de l’échantillon inférieurs à 200 nm peut avoir de grandes conséquences pour la réalisation des optimisations. En effet ce déplacement de 200 nm est facilement atteint en considérant les instabilités mécaniques caractérisées dans la section 2.3.4.

On voit donc que lors des optimisations préalablement réalisées sur l’échantillon d’or, malgré toutes les précautions prises, des déplacements résiduels grands devant l’échelle caractéristique des échantillons peuvent avoir eu lieu.

Cela explique pourquoi un certain nombre d’optimisations n’ont pas réussi : un déplacement trop grand pendant l’optimisation revient à réinitialiser l’expérience au cours de l’optimisation, et donc à optimiser de nouveaux points cibles tout au long du processus. Le temps effectif d’optimisation est alors

considérablement réduit jusqu'à ne plus permettre d'exaltations de la NPL. Par ailleurs, cela explique aussi pourquoi il est difficile de réafficher le masque de phase en fin du processus d'optimisation, sans même avoir déplacé l'échantillon de façon volontaire, et de retrouver la valeur maximale de NPL : le laps de temps entre la fin de l'optimisation et le réaffichage du masque peut suffire à déplacer l'échantillon. Le masque ne correspond alors plus à la morphologie et aucune exaltation n'est observable.

Grâce à la platine piézoélectrique il est possible de réfléchir à un suivi de la position de l'échantillon afin de rattraper la dérive, en utilisant des marqueurs adéquats, mais cela n'a pas été implémenté jusqu'ici. Il semble cependant que la stabilité du montage soit effectivement un paramètre prépondérant dans la réussite des optimisations, mais plus encore dans l'obtention des facteurs d'exaltation les plus grands.

Malgré la présence de ces dérives mécaniques, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la structure spatiale de la phase d'une impulsion femtoseconde afin d'optimiser l'émission de luminescence non linéaire à une position choisie sur un dépôt d'or proche de la percolation. Cette exaltation de la NPL, en moyenne d'un facteur 60, atteignait jusqu'à 2 ordres de grandeur, et est possible grâce au contrôle des modes délocalisés afin d'en créer une interférence constructive pour exalter un hotspot provenant lui d'un mode localisé.



## Chapitre 4

# Une optimisation permise par l'interférence de modes plasmoniques délocalisés

Nous avons jusqu'à présent réalisé des optimisations sur une surface d'or proche de la percolation avec la même fraction surfacique de 0.59 et une zone contrôlée en phase toujours de la même taille, à savoir 20  $\mu\text{m}$  de côté. Ces premiers paramètres expérimentaux furent fixés en étudiant la mesure de la longueur d'interaction en fonction de la fraction surfacique : un maximum de 6  $\mu\text{m}$  à la percolation était obtenue, ce qui m'a amené à commencer les optimisations par les paramètres cités précédemment. Cependant la nature des résonances plasmoniques sur ce type d'échantillon pousse à s'intéresser à l'optimisation sur des surfaces d'or de morphologies différentes. Il semble aussi intéressant d'observer la modification sur l'optimisation apportée par un changement de la taille contrôlée en phase sur l'échantillon.

Par analogie avec les optimisations dans les milieux diffusants non résonants où l'augmentation du nombre de vecteurs de base contrôlés par le processus permet d'augmenter d'autant le facteur d'optimisation, nous allons chercher les conditions offrant un maximum de degrés de liberté contrôlables. Nous allons dans ce chapitre nous intéresser à différents paramètres influençant l'optimisation afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales permettant une exaltation des interactions lumière matière et du confinement du champ. Nous verrons enfin une méthode d'imagerie statistique pour étudier la répartition des modes localisés et délocalisés.

### 4.1 Variation de la zone contrôlée en phase

Notre objectif expérimental est de pouvoir contrôler les modes délocalisés de la surface d'or, afin de les faire interagir d'une façon constructive au même point donné sur la surface. Pour ce faire, nous avons placé ce point cible au centre d'une zone qui sera contrôlée spatialement en phase : de cette façon des modes délocalisés provenant de toutes les directions peuvent interférer. Pour être certain de contrôler le maximum de modes possible, nous avons choisi de contrôler la phase sur une distance 4 fois égale à la longueur d'interaction (elle même bien inférieure à la longueur de propagation d'un plasmon sur une surface plane) : c'est à dire une zone carrée de  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ , le carré étant plus simple à implémenter sur la matrice du SLM elle-même carrée.

La valeur de la longueur d'interaction de ces modes délocalisés étant finie, il est à priori possible de modifier le nombre de modes contrôlables en variant la taille de la zone contrôlée en phase : je vais donc commencer par étudier la sensibilité de l'optimisation à la variation de cette zone et proposer un modèle phénoménologique pour comparer nos valeurs expérimentales à la littérature.

#### 4.1.1 Variation de la taille de la zone contrôlée en phase sur l'optimisation

Afin d'étudier cette dépendance, j'ai donc réalisé des optimisations en gardant l'échantillon avec la même fraction surfacique, proche de la percolation ( $ff=0.59$ ), mais en variant la taille de la zone contrôlée en phase tout en gardant la même taille des pixels du SLM imagés sur l'échantillon. Ainsi en changeant la taille de la zone contrôlée en phase on vient en réalité ajouter ou diminuer le nombre de pixels contrôlés sur le SLM. Dans le reste du manuscrit, la dimension de cette zone sera caractérisée par la taille du carré qu'elle représente : ainsi jusqu'à présent il s'agissait de zones de  $20\ \mu\text{m}$ .

On peut préfigurer l'impact de la taille de cette zone par un raisonnement avec les mains. Sur le schéma en figure 4.1, je donne une représentation des tailles respectives de la zone contrôlée en phase (entourée en rouge) centrée sur le point cible (point rouge) par rapport à la zone représentant l'extension spatiale des modes délocalisé ayant une interaction non négligeable avec le point cible (en vert).

Dans le cas où la zone contrôlée en phase est largement plus grande que plusieurs fois la longueur d'interaction, on comprend qu'il sera plus aisé de

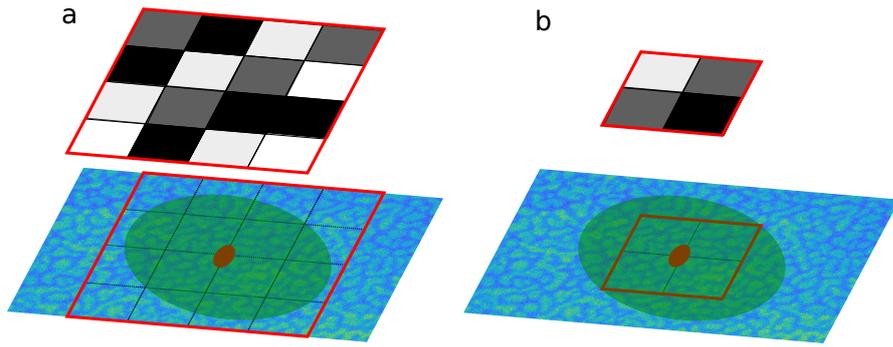


FIGURE 4.1 – Schéma représentant la zone contrôlée en phase (entourée en rouge) sur l'échantillon par rapport au point cible (point rouge) et à la distance couvrant la longueur d'interaction (vert) pour une grande zone (a) et une petite zone (b).

contrôler l'ensemble des modes délocalisés interagissant avec le point cible (a). Dans ce cas, certains pixels seront trop éloignés du centre et se coupleront à un mode n'ayant aucune interaction au niveau du point cible, à la vue de leur décroissance exponentielle. L'avantage est qu'aucun des modes utiles n'est à priori oublié.

A l'inverse dans le cas (b), l'ensemble des pixels contrôlés en phase pourront se coupler à un mode délocalisé dont la distance au point cible sera suffisamment petite pour garantir une forte interaction, mais une grande proportion des modes ne seront pas optimisés car non contrôlés. Il devrait donc en résulter une diminution de l'optimisation. Il faut toutefois prendre en compte le temps d'optimisation fini : si ce raisonnement pousse à contrôler en phase une zone de l'échantillon la plus grande possible, augmenter cette taille peut finir par diminuer l'optimisation car l'ensemble des modes n'auront pas le temps d'être optimisés.

Pour étudier ce comportement, comme le montage optique conjugue le plan du SLM sur l'échantillon, il suffit de définir une zone comprenant plus ou moins de pixels sur la matrice du SLM : cela agrandit ou diminue d'autant la taille de la zone contrôlée en phase. Pour chaque taille de zone, allant de 2 à 40  $\mu\text{m}$  de côté, une vingtaine d'optimisations sont réalisées. Des exemples de masques de phase après optimisation, dont la taille de la zone contrôlée varie, sont donnés en figure 4.2 pour des tailles de 2  $\mu\text{m}$  (a-i), 20  $\mu\text{m}$  (a-ii) et 40  $\mu\text{m}$  (a-iii) de côté. Ces masques permettent d'optimiser le signal NPL émis par le point cible situé au centre de ces zones. Le facteur d'optimisation est alors calculé en utilisant l'échelle log-normale et son évolution par rapport à la taille de la zone contrôlée est présentée en figure 4.2-b.

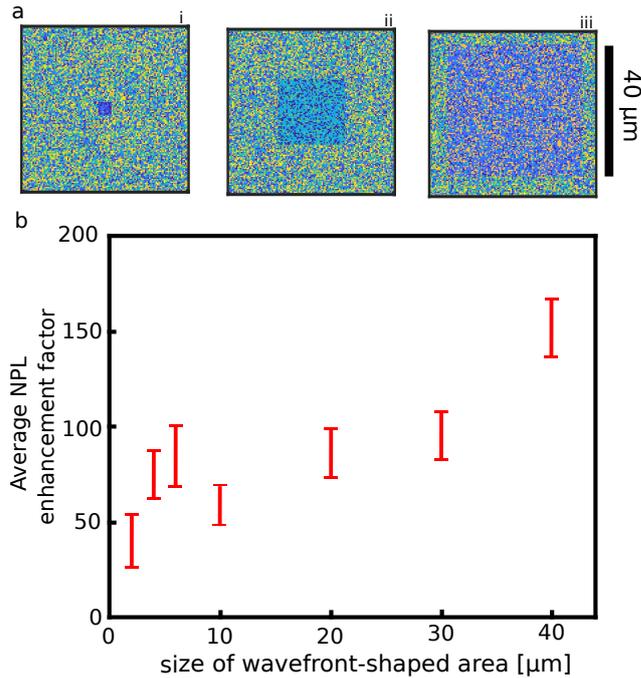


FIGURE 4.2 – Exemples de masque de phase (a) dont la taille de la zone contrôlée varie de 2  $\mu\text{m}$  (i), 20  $\mu\text{m}$  (ii) et 40  $\mu\text{m}$  (iii). Évolution de la moyenne du facteur d'exaltation mesuré sur une vingtaine d'optimisations en fonction de la taille de zone contrôlée en phase pour une fraction surfacique proche de la percolation. Les barres d'erreurs correspondent à l'erreur standard de la distribution en log-normal des intensités optimisées divisé par l'intensité initiale moyenne.

On peut observer deux régimes dans l'évolution du facteur d'optimisation. Le premier se situe pour des tailles de zone inférieures à 10  $\mu\text{m}$  où on observe une forte augmentation de 2 à 6  $\mu\text{m}$ , le facteur d'optimisation passant de 40 à 80, suivie d'une chute pour retourner à 55 pour 10  $\mu\text{m}$ . Le deuxième régime commence à 10  $\mu\text{m}$  : à partir de ce point on voit une augmentation continue du facteur d'optimisation avec la taille de la zone contrôlée en phase jusqu'à 40  $\mu\text{m}$  passant de 55 à 150.

Je précise qu'il n'était pas possible d'augmenter encore la taille de la zone contrôlée car au-delà de 40  $\mu\text{m}$ , quasiment l'ensemble des pixels du SLM étaient utilisés et il n'était pas possible de garantir une bonne illumination uniforme sur une zone aussi large à cause du profil Gaussien de l'excitation.

La présence du deuxième régime nous conforte à nouveau dans l'impact de modes délocalisés dans le processus d'optimisation. En effet, plus la taille de la zone contrôlée en phase augmente, plus l'optimisation est importante : or les pixels contrôlés en phase qui sont ajoutés pour agrandir la zone se situent

de plus en plus loin du point cible, aussi loin que 20  $\mu\text{m}$  pour certains. A cette distance, les zones contrôlées en phase ne peuvent impacter l'émission de NPL au point cible que par une action délocalisée : la contribution de ces pixels à l'augmentation du facteur d'optimisation indique alors bien la présence de ces modes.

Il faut ensuite s'intéresser au premier régime qui ne semble pas pouvoir être expliqué par la présence des modes délocalisés. En effet, en augmentant la taille de la zone contrôlée, mis à part un mécanisme de dilution des degrés de liberté, il n'y a à priori aucune raison d'observer une telle chute du facteur d'optimisation comme celle observée entre 6 et 10  $\mu\text{m}$ . Il doit donc y avoir un autre phénomène en jeu : effectivement, on a vu précédemment que l'illumination incidente était sujette à des fluctuations d'intensité causées par la diffraction du SLM.

On se souvient que la diffraction du SLM donnait des fluctuations d'intensité du signal laser incident et que ces fluctuations pouvaient atteindre des extensions spatiales de quelques microns à la surface de l'échantillon. Or ces fluctuations sont un phénomène de proximité qui ne se propage pas à la surface de l'échantillon : elles se trouvent uniquement proche du point de l'échantillon image de la position où elles sont produites sur le SLM.

Afin d'étudier plus en détails l'impact de ces fluctuations sur les optimisations, j'ai de nouveau réalisé l'expérience de réaffichage sur la fluorescéine du masque de phase optimisé sur l'or, mais en utilisant des tailles de la zone contrôlée en phase différentes. Je me suis principalement intéressé à des optimisations sur l'or dont la zone contrôlée était de 4 et 20  $\mu\text{m}$  de côté, puis j'ai réaffiché ce masque optimisé sur la fluorescéine.

La figure 4.3 présente les résultats du réaffichage sur la fluorescéine des masques de phase optimisés sur le dépôt d'or pour deux tailles de zone contrôlée en phase : 4  $\mu\text{m}$  (a) et 20  $\mu\text{m}$  (b). En haut à gauche est donné un exemple typique d'image NPL obtenue après optimisation du point cible au centre de la zone contrôlée sur le dépôt d'or et, en bas à gauche, l'image TPF obtenue en appliquant le masque de phase précédent sur le film de fluorescéine. A droite sont données les distributions obtenues sur une vingtaine d'expérience avec la distribution du signal NPL avant (rouge clair) et après optimisation (rouge foncé) ainsi que le signal TPF moyen (bleu clair) et mesuré au centre de la zone contrôlée en phase (bleu foncé) après réaffichage sur la fluorescéine.

#### 4.1. VARIATION DE LA ZONE CONTRÔLÉE EN PHASE

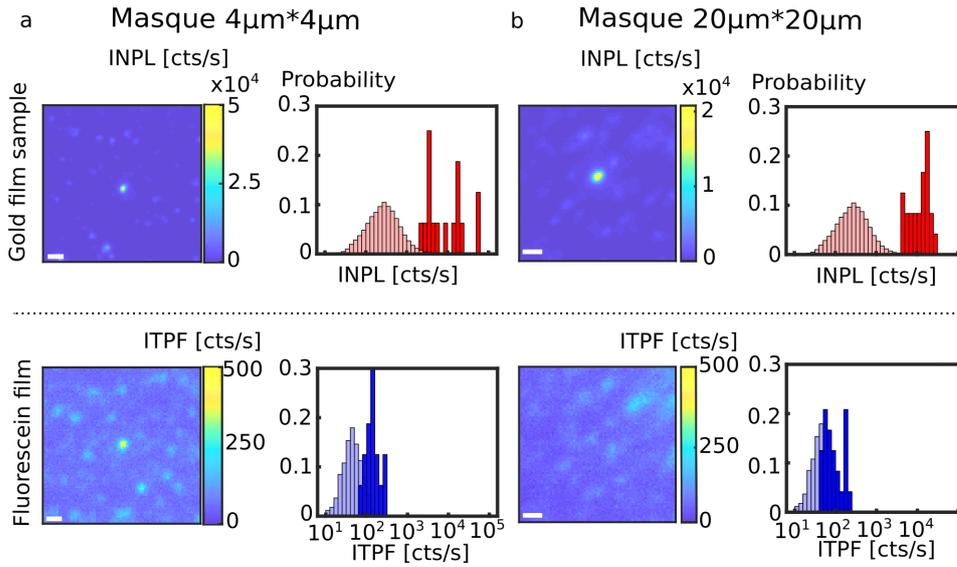


FIGURE 4.3 – Synthèse de 20 réaffichages sur la fluorescéine du masque de phase optimisé sur l’or, pour des masque de 4 (a) et 20 (b)  $\mu\text{m}$  de côté. Pour chaque cas, à gauche un exemple d’image NPL plein champ après optimisation (haut) et TPF après réaffichage (bas), à droite les distributions avant (clair) et après (foncé) optimisation du signal NPL sur l’or (rouge) ainsi que le signal TPF avant (clair) et après (foncé) réaffichage sur la fluorescéine (bleu). Barre d’échelle 1  $\mu\text{m}$ .

On retrouve en 4.3-b les résultats déjà présentés, à savoir que pour des optimisations avec des zones contrôlées de 20  $\mu\text{m}$ , des points intenses en TPF au centre de l’image n’étaient observables qu’en faible proportion (25 %) : le signal TPF au centre de l’image n’est en moyenne que 1.9 fois plus élevé que le fond moyen tandis qu’il est 50 fois plus élevé dans les optimisations sur l’or. Ces fluctuations d’intensité incidente ne permettent donc pas d’expliquer l’optimisation observée sur le dépôt d’or.

Dans le cas (a), correspondant à une zone contrôlée en phase de 4  $\mu\text{m}$ , on peut voir que l’optimisation sur l’or est toujours importante avec un facteur moyen d’exaltation de 30 et des distributions de signal avant et après optimisation bien séparées. Cependant, on observe lors du réaffichage sur le film de fluorescéine du masque de phase optimisé, un point intense de TPF apparaît au centre de l’image dans la plupart des cas, comme illustré en bas à gauche. Ce point TPF intense montre, qu’après optimisation, les fluctuations de l’onde incidente semblent importantes au centre de la zone contrôlée en phase.

La distribution de l’intensité TPF mesurée au centre de l’image après le réaffichage sur la fluorescéine est décalée vers les hautes valeurs par rapport à la distribution du signal moyen : on obtient un signal 3.6 fois supérieur au centre par rapport au signal moyen. On voit nettement que la distribution

du signal TPF au centre est différente de celle du fond moyen.

Cette comparaison permet de mieux caractériser les fluctuations de l'intensité incidente. On observe ainsi que lorsque la taille de la zone contrôlée en phase est semblable à l'extension spatiale des fluctuations induites par la diffraction du SLM, le processus d'optimisation va réussir à optimiser ces fluctuations quasiment systématiquement ce qui a pour effet d'augmenter artificiellement le signal émis par le point cible. On retrouve ainsi une corrélation spatiale entre le point optimisé en NPL sur l'or et un signal intense de TPF sur la fluorescéine.

A l'inverse, pour des tailles de zones contrôlées en phase très grandes devant les fluctuations dues à la diffraction, il y a rarement une corrélation spatiale : le point optimisé en NPL sur l'or ne correspond pas à un signal élevé en TPF sur la fluorescéine et l'intensité incidente ne joue aucun rôle dans l'optimisation dans 75 % des cas.

Cela permet d'expliquer le premier régime observé dans l'évolution du facteur d'optimisation avec la taille de la zone contrôlée. En effet, pour les plus petites tailles jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , les fluctuations de l'intensité incidente jouent un rôle non négligeable et vont augmenter lorsque le nombre de pixel augmente. Dans ces cas, les pixels contrôlés en phase sont tous situés à proximité du point cible, à une distance inférieure à l'extension spatiale des fluctuations d'intensité à la surface. Les fluctuations induites par ces pixels vont donc exalter le signal incident et, plus le nombre de pixels contrôlés augmente, plus ce phénomène d'interférence augmente.

En continuant d'augmenter la taille de la zone, cet effet de diffraction de la lumière incidente sature et le processus d'optimisation aura tendance à davantage optimiser les modes délocalisés : l'optimisation de la diffraction ne sera plus aussi efficace, ce qui explique la diminution du facteur autour de 10  $\mu\text{m}$ .

Ensuite, dans la région de modulation de la phase uniquement, le processus optimise essentiellement les modes délocalisés et le facteur d'optimisation augmente à nouveau comme discuté précédemment. Par ailleurs, les modes délocalisés présentant une atténuation exponentielle, le processus d'optimisation devrait présenter une saturation lorsque la taille de la zone contrôlée en phase devient trop importante (les pixels contrôlés en phase par le SLM imagent alors des zones de l'échantillon trop éloignées du point cible pour avoir une influence). Cet effet se fera sentir lorsque la taille de cette zone

atteint de l'ordre de 10 fois la longueur d'interaction, c'est au dire au moins 40  $\mu\text{m}$  de côté, ce qui correspond à notre limite haute expérimentale : en effet il est impossible avec notre montage optique de contrôler la phase sur une zone aussi grande tout en gardant une intensité incidente uniforme.

### 4.1.2 Comparaison à un modèle phénoménologique

Nous venons de voir que le facteur d'optimisation augmente avec la taille de la zone contrôlée en phase lorsque le SLM est en fonctionnement de phase uniquement. Nous allons donc proposer un simple modèle phénoménologique afin de rendre compte de cette évolution et essayer de comparer les optimisations à ce modèle.

Sur ce type de dépôts d'or, nous connaissons l'existence de plasmons localisés qui sont également appelé hotspots et correspondent à de très fortes exaltations du champ proche dans des volumes restreints. Il existe également, comme nous l'avons déjà vu, des plasmons délocalisés qui peuvent interagir à distance. Nous avons déjà parlé plusieurs fois de notre objectif qui est de pouvoir se coupler à ces modes délocalisés grâce à une excitation en champ lointain afin de les faire interagir de façon constructive au niveau d'un hotspot présent à la surface et pouvoir l'exalter. Pour rendre cette interférence constructive, nous souhaitons contrôler la phase de ces modes en contrôlant la phase de l'onde incidente s'y couplant.

Nous allons donc modéliser le phénomène que nous observons par la présence de nombreux modes délocalisés à la surface du dépôt qu'il est possible de contrôler en phase. Nous supposons ensuite que chaque pixel du SLM, dont l'image conjuguée sur le plan de l'échantillon correspond à une surface de  $360 \times 360 \text{ nm}$ , va pouvoir se coupler à un mode délocalisé. Les nombreux clusters sub-lambda, ayant de fortes sections efficaces de diffusion, vont permettre le couplage du champ lointain aux ondes de surface et permettre un contrôle de ces modes.

Ainsi, pour une situation d'illumination de phases aléatoires, c'est à dire correspondant à l'état initial des optimisations, les modes plasmoniques délocalisés interfèrent entre eux de façon totalement aléatoire. Plus il y a de modes interférant de façon aléatoire, plus l'intensité résultante tend vers 0, n'exaltant pas le mode localisé responsable de l'émission de NPL, ce qui conduit à un faible signal NPL émis.

Maintenant, si les pixels du SLM sont optimisés en phase par un algorithme,

les modes plasmoniques vont interférer de manière totalement constructive et permettre une très forte exaltation du champ au voisinage du point cible, permettant une forte émission de NPL comme cela est observé expérimentalement.

Pour définir notre modèle, nous allons considérer une matrice carrée de même taille  $N$  que le nombre de pixels de la zone contrôlée en phase par le SLM. Cette matrice représente la zone illuminée par le SLM et chacun de ses éléments représente l'émission d'un mode délocalisé par couplage avec l'onde incidente. Le point cible est, dans cette configuration, situé au centre de la matrice (en rouge sur le schéma figure 4.4) : on définit ainsi la distance entre ce pixel cible et le pixel  $(m,n)$  comme

$$r_{m,n} = d\sqrt{\left(m - \frac{N}{2}\right)^2 + \left(n - \frac{N}{2}\right)^2} \quad (4.1)$$

avec  $d$  la largeur de l'image d'un pixel SLM sur l'échantillon

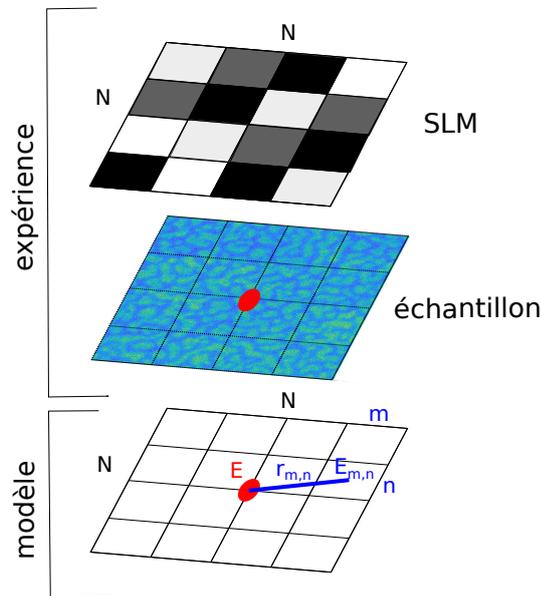


FIGURE 4.4 – Schéma modélisant l'expérience : l'échantillon est représenté par une matrice dont chaque élément correspond à l'image d'un pixel du SLM. Chacun de ses éléments va donc générer un mode plasmonique délocalisé, grâce au couplage à l'onde incidente, dont la valeur en champ, après propagation sur une distance  $r_{m,n}$ , au niveau du point cible (en rouge) sera notée  $E_{m,n}$

Le mode plasmonique délocalisé créé par chaque pixel du SLM sera modélisé comme une onde de surface cylindrique avec une atténuation exponentielle

de longueur caractéristique la longueur d'interaction mesurée sur ce type de dépôt. Cette modélisation cylindrique vient de la création sur une surface plane d'une onde de surface par un diffuseur sub-lambda. Pour modéliser le couplage entre l'onde incidente et le mode délocalisé, on ajoute une constante de proportionnalité ( $\eta$ ) identique pour tous les pixels qui servira d'ajustement. En effet, le grand nombre de clusters dans chaque zone illuminée par un pixel du SLM permet de moyennner ce couplage à l'échelle du pixel et l'homogénéité de la surface aux échelles de l'excitation autorise de considérer cette moyenne identique en tout point de l'échantillon.

Nous allons ensuite attribuer à chaque élément (m,n) de la matrice la valeur en amplitude du champ de sa contribution au champ total au niveau du point cible :

$$E_{m,n} = \eta E_0 e^{-\frac{r_{m,n}}{L}} \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi r_{m,n}}} e^{i\phi_{m,n}} \quad (4.2)$$

où  $\eta$  représente le couplage, c'est à dire la proportion du champ EM  $E_0$  incident qui se couple au mode délocalisé,  $\lambda$  la longueur d'onde du mode et  $\phi_{m,n}$  la phase du mode (m,n) considéré. L'approximation d'un mode plasmonique délocalisé sur une surface par une simple onde cylindrique atténuée est valable dès lors que les échantillons aléatoires présentent de très nombreux diffuseurs, ce qui est le cas de nos dépôts d'or. Il s'agit ici de rendre compte de l'évolution du facteur d'exaltation avec la taille de la zone contrôlée et non d'effectuer une simulation numérique. En effet, des modélisations numériques du champ proche sur ce type de structures ont été réalisées à l'échelle de la longueur d'onde mais le calcul nécessaire empêche de les modéliser sur des échelles beaucoup plus grandes comme dans notre expérience [114].

On peut visualiser l'influence de la contribution en champ de chaque pixel en affichant la matrice de simulation  $|E_{m,n}|$  (figure 4.5) : elle représente la contribution relative au champ total du point cible pour chaque pixel (m,n). Cette simulation correspond à  $L=5 \mu\text{m}$ ,  $\eta = 0.011$  et pour une taille de zone contrôlée en phase de  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ . Le point bleu foncé au centre de la matrice correspond au point cible. Ensuite, en s'éloignant radialement du centre, on observe bien une décroissance de la contribution de chaque pixel, représentant le mode délocalisé interagissant à distance. Mais cette décroissance de contribution s'accompagne d'une augmentation très rapide du nombre de modes. En effet, on peut voir que les pixels sur les bords apportent une faible contribution individuelle (valeur du champ  $E_{m,n}$  de l'ordre de  $10^{-3}$ ), mais leur

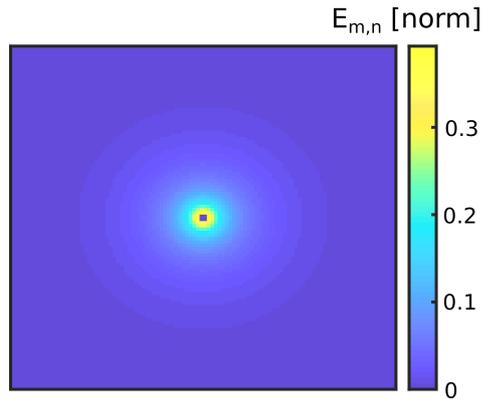


FIGURE 4.5 – Matrice représentant la valeur de  $|E_{m,n}|$  normalisé par  $E_0$  pour chaque pixel, pour une longueur d'interaction  $L=5 \mu\text{m}$ , un couplage  $\eta = 0.011$ , une taille de zones contrôlée de  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ .

très grand nombre contrebalance cet effet et leur donne un poids total non négligeable : si 83 % du champ total provient de pixel située à moins de  $12 \mu\text{m}$ , il reste 17 % provenant de l'ensemble des pixels beaucoup plus lointains.

Afin de rendre compte de l'interférence produite par ces nombreux modes délocalisés au niveau du point cible (le centre de la matrice), on somme les contributions en champ de tous les pixels de la matrice. Dans le cas où  $\phi_{m,n}$  est aléatoire pour chaque pixel, comme c'est le cas avant optimisation avec un masque de phase aléatoire, cette somme vaut 0. Pour modéliser le résultat obtenu après optimisation nous allons donner la même phase à tous les pixels, et par simplicité on fixe  $\phi_{m,n}=0$ .

Le champ électrique au niveau du point cible sera composé de cette somme constructive provenant des modes délocalisés et d'une constante provenant du champ directement incident sur le point cible :

$$E = E_0 + \sum_{m,n} E_{m,n} \quad (4.3)$$

Ce champ confiné au niveau du hotspot va être exalté, ce qu'on modélise par un facteur  $\gamma$ . On définit alors le facteur d'optimisation comme étant le rapport entre le signal NPL mesuré après optimisation et celui mesuré avant optimisation, avec un masque de phase totalement aléatoire :

$$G_{th} = \frac{I}{I_0} \quad (4.4)$$

avec  $I$  l'intensité du signal NPL optimisé et  $I_0$  l'exaltation du champ au niveau du hotspot provenant simplement de l'onde incidente au point cible.

On obtient finalement :

$$G_{th} = \left( 1 + \eta \sum_{m,n} e^{-\frac{r_{m,n}}{L}} \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi r_{m,n}}} \right)^{2p} \quad (4.5)$$

avec  $p=2.8$  la non linéarité mesurée du signal NPL. J'ai ensuite tracé  $G_{th}$  en fonction de la taille de la zone contrôlée (seul le nombre d'éléments dans la somme change) et utilisé le paramètre  $\eta$  comme ajustement.

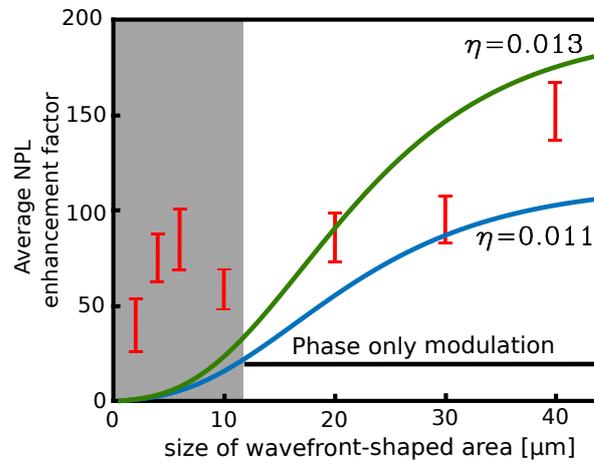


FIGURE 4.6 – Variation du facteur d'optimisation avec la taille de la zone contrôlée en phase pour des optimisations réalisées sur un dépôts d'or proche de la fraction surfacique. Les deux courbes sont les facteurs d'optimisation estimés par le modèle phénoménologique avec deux paramètres :  $L$  la longueur d'interaction des modes délocalisés et  $\eta$  le coefficient de couplage de l'onde incidente aux modes délocalisés. Pour la courbe bleue  $L=5\mu\text{m}$  et  $\eta=0.011$ , pour la courbe rouge  $L=5\mu\text{m}$  et  $\eta=0.013$ .

La figure 4.6 reprend les résultats de la variation de la taille de la zone contrôlée en phase en ajoutant une différenciation en fonction de l'impact de l'optimisation de l'intensité incidente. La zone grisée correspond aux tailles de zones où la diffraction du SLM permet des optimisations de l'intensité incidente non négligeables : on ne peut pas considérer que le SLM fonctionne en phase uniquement. La partie "phase only modulation" correspond aux tailles de zones où l'optimisation du signal incident est négligeable : on peut alors considérer le fonctionnement du SLM comme étant réellement uniquement en phase. La variation de  $G_{th}$  en fonction de la taille de la zone contrôlée en phase est également représentée figure 4.6 pour deux valeurs de  $\eta$  différentes mais pour la même valeur de  $L$ , à savoir  $L=5\mu\text{m}$  correspondant à la valeur de longueur d'interaction mesurée pour cette fraction surfacique [75]. La courbe

bleue correspond à  $\eta=0.011$  et la rouge à  $\eta=0.013$ .

Le modèle ne prenant pas en compte les variations d'intensité induite par le SLM, les deux courbes ne sont à comparer qu'aux points expérimentaux situés dans la zone de modulation de phase uniquement. Dans ce cas, les deux courbes permettent d'encadrer les valeurs expérimentales et de suivre la tendance. L'utilisation de ce modèle permet un accord qualitatif avec les données expérimentales en obtenant un facteur d'exaltation moyen du même ordre. L'écart d'un ordre de grandeur observé pour les tailles de zones inférieur à  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  confirme bien la présence d'un phénomène autre que l'optimisation des modes plasmoniques et dont on a déjà montré qu'il provient notamment de la diffraction du SLM.

Ce modèle donne ainsi une valeur de couplage en intensité entre l'onde incidente et le mode délocalisé de 0.01%, ce qui est largement inférieur aux valeurs typiques de couplage de 1 % qui sont estimées pour des plasmons propagatifs sur des surfaces rugueuses d'or [115]. La différence peut venir d'une optimisation incomplète du masque de phase : l'optimisation sur un nombre limité d'itérations empêche une optimisation complète de l'ensemble des degrés de liberté, particulièrement pour les tailles de zones élevées. Notre expérience donne alors une valeur certainement sous-évaluée par rapport à un cas d'interférence constructive idéale et totale. Par ailleurs, dans notre expérience, il n'existe aussi peut être qu'un nombre limité de modes plasmoniques interagissant effectivement avec le point cible, ce qui a déjà été discuté en observant la relative uniformité du masque de phase optimisé. Le modèle phénoménologique rend compte d'une interférence constructive d'un nombre de modes délocalisés égale à celui du nombre de pixels du SLM : il va donc tendre à surestimer ce terme d'interférence de manière idéale, ce qui peut obliger à prendre une valeur de couplage plus faible pour obtenir un accord qualitatif avec les valeurs expérimentales. En effet, plus ce couplage est faible, plus le terme d'interférences constructives en champ sera faible.

Si ces différences expérimentales ont tendance à sous évaluer le facteur d'optimisation, la comparaison avec un simple modèle phénoménologique montre qu'il serait intéressant de développer un modèle plus abouti sur ce type de surface à la percolation. On note cependant que l'optimisation est effectivement soumise à des variations liées à la taille de la zone contrôlée en phase et qu'il est effectivement intéressant de travailler sur des zones les plus grandes. Ces résultats confirment donc bien la présence de modes délocalisés qui permettent des interactions à distance sur la surface, même si le mécanisme exact

n'est pas encore connu. En couplant notre montage avec un microscope en champ proche, il serait possible d'étudier plus en détail ces mécanismes et les identifier.

Par ailleurs, cette longueur d'interaction varie avec la morphologie de l'échantillon d'or : les fractions surfaciques extrêmes présentent des longueurs d'interaction plus faibles qu'à la percolation. En changeant de fraction surfacique avec une zone contrôlée en phase de taille identique, le nombre de degrés de liberté devrait varier. Dans une deuxième partie je réaliserai des optimisations sur plusieurs fractions surfaciques.

### 4.2 Impact de la morphologie de l'échantillon sur l'optimisation

Dans la partie précédente, nous avons étudié la dépendance de l'optimisation avec la taille de la zone contrôlée en phase. Nous sommes en effet partis du principe que le mécanisme d'optimisation reposait sur la présence de modes délocalisés à la surface du film d'or. Ces modes possédant une certaine longueur d'interaction, modifier la surface contrôlée et optimisée en phase modifie donc le facteur d'optimisation.

Mais cette longueur d'optimisation dépend de la morphologie de l'échantillon : elle est maximale pour des films d'or dont la fraction surfacique est proche de la percolation ( $ff=0.64$ ), mais diminue lorsqu'on s'éloigne de cette valeur [75]. Nous allons donc nous intéresser à l'impact de la fraction surfacique sur l'optimisation.

Dans cette partie, je vais réaliser des optimisations dont le seul paramètre modifié est la fraction surfacique. Pour cela, grâce à la technique de dépôt utilisant le bâti, il est possible de faire des dépôts d'or dont l'épaisseur, et donc la fraction surfacique, varie sur une même lamelle de verre. Sur l'échantillon utilisé dans cette partie, l'épaisseur varie de 2 à 9 nm ce qui correspond à une fraction surfacique de 0.29 à 0.76.

Les images MEB (figure 44.7) de dépôts d'or correspondant à différentes fractions surfaciques permettent de caractériser ces variations morphologiques. Si, à chaque fois, le caractère désordonné des clusters de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres apparaît, il existe des différences notables. En effet, pour une fraction surfacique de 0.29, la surface est essentiellement composée de clusters d'or isolés les uns des autres. Si ce type de film pré-

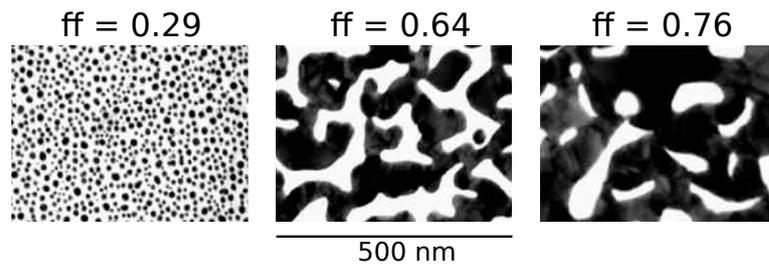


FIGURE 4.7 – Image MEB de dépôts d'or correspondant à trois fractions surfaciques différentes.

sente de nombreux interstices permettant un confinement du champ proche, la plus faible présence d'or peut limiter l'émission de NPL et l'isolement des clusters limite l'extension des modes délocalisés. A l'inverse, une fraction surfacique de 0.76 correspond à une structure de film où les clusters commencent à former une surface métallique continue. En diminuant les interfaces métal-diélectrique, les possibilités de confinement du champ local diminuent également. Entre ces deux extrêmes, on retrouve une fraction surfacique de 0.64 qui va correspondre à la percolation et dont nous avons déjà parlé : toutes formes et toutes tailles d'objets métalliques sont présents, ce qui n'est pas le cas dans les autres régimes. Nous avons également déjà vu dans l'introduction que la longueur d'interaction mesurable sur ce type de films d'or dépendait fortement de la fraction surfacique considérée.

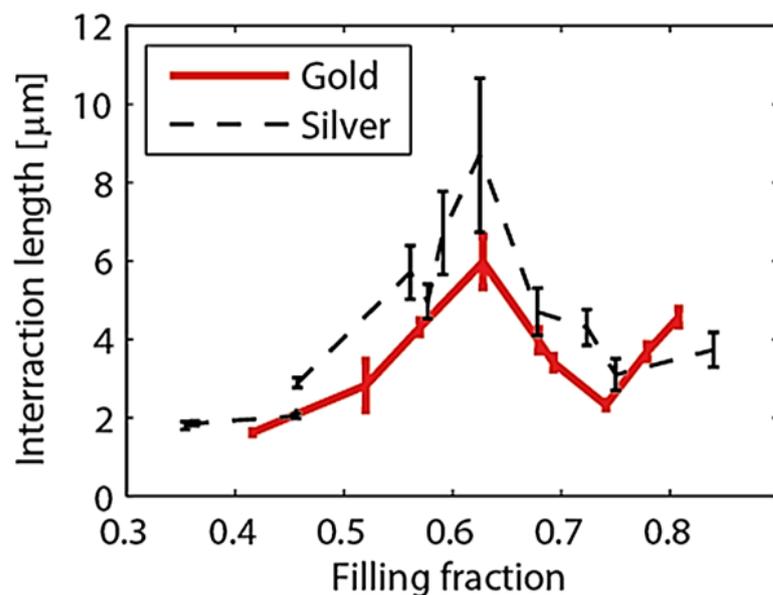


FIGURE 4.8 – Évolution de la longueur d'interaction avec la fraction surfacique sur des films d'or désordonnés.

Je mets pour rappel les variations de cette longueur d'interaction avec la fraction surfacique mesurée dans des travaux antérieurs à l'Institut Langevin (figure 4.8). On peut voir que cette longueur d'interaction atteint  $5 \mu\text{m}$  à la percolation (fraction surfacique de 0.64) pour l'or (en rouge). En considérant une taille de zone contrôlée en phase fixée, le nombre de modes délocalisés ayant effectivement une interaction avec le point cible devrait augmenter avec cette longueur d'interaction. De plus, l'augmentation de la longueur d'interaction diminue la décroissance exponentielle de la contribution du mode au champ total, ce qui devrait permettre de meilleures optimisations.

Afin de vérifier l'impact de la fraction surfacique sur les optimisations, j'ai réalisé une campagne d'optimisations sur l'échantillon qui possède plusieurs fractions surfaciques. Cela me permet notamment de faciliter la reproductibilité des mesures en n'ayant qu'une seule lamelle. J'ai donc cherché à obtenir une vingtaine d'optimisations en moyenne sur chaque fraction surfacique pour étudier le signal NPL final en optimisant le signal par un contrôle d'une zone de  $20 \mu\text{m}$  de côté sur 130 itérations.

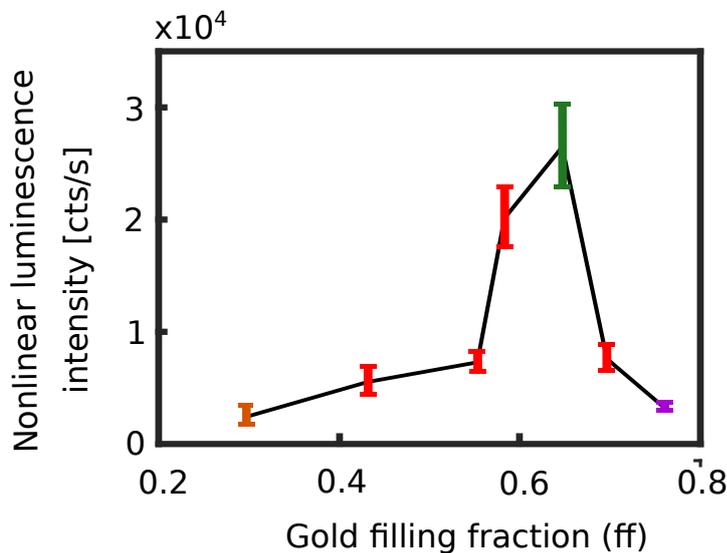


FIGURE 4.9 – Évolution de la moyenne du signal NPL maximal après optimisation en fonction de la fraction surfacique, l'orange correspond à une fraction surfacique de 0.29, le vert de 0.64 et le violet de 0.76.

La figure 4.9 présente l'évolution de la moyenne du signal NPL obtenu après optimisation du point cible sur l'ensemble de la vingtaine de réalisations pour chaque fraction surfacique. On peut noter une forte augmentation de la NPL optimisée autour de la percolation jusqu'à 25 000 coups par seconde, à

comparer aux moins de 5 000 coups par seconde mesurés pour les fractions surfaciques extrêmes.

Ces variations semblent cohérentes avec l'évolution de la longueur d'interaction : le pic observé autour de la percolation dans l'intensité NPL optimisée correspond au pic observé dans la longueur d'interaction : plus cette dernière est importante plus l'intensité finale est importante pour une taille fixée de zone contrôlée en phase.

On voit ainsi que la morphologie influe beaucoup sur l'intensité maximale atteignable après optimisation et on voit que les effets non linéaires sont les plus importants à la percolation.

Il faut cependant faire attention à l'utilisation seule de l'intensité obtenue après optimisation : si elle montre que la percolation permet d'avoir des effets non linéaires plus importants elle ne renseigne qu'à moitié sur l'efficacité de l'optimisation. En effet l'intensité des hotspots dépend de la fraction surfacique : elle est la plus intense pour une surface d'or proche de la percolation [?, PhysRevB.85.045438] Il est donc nécessaire de prendre cela en compte pour estimer l'impact de l'optimisation.

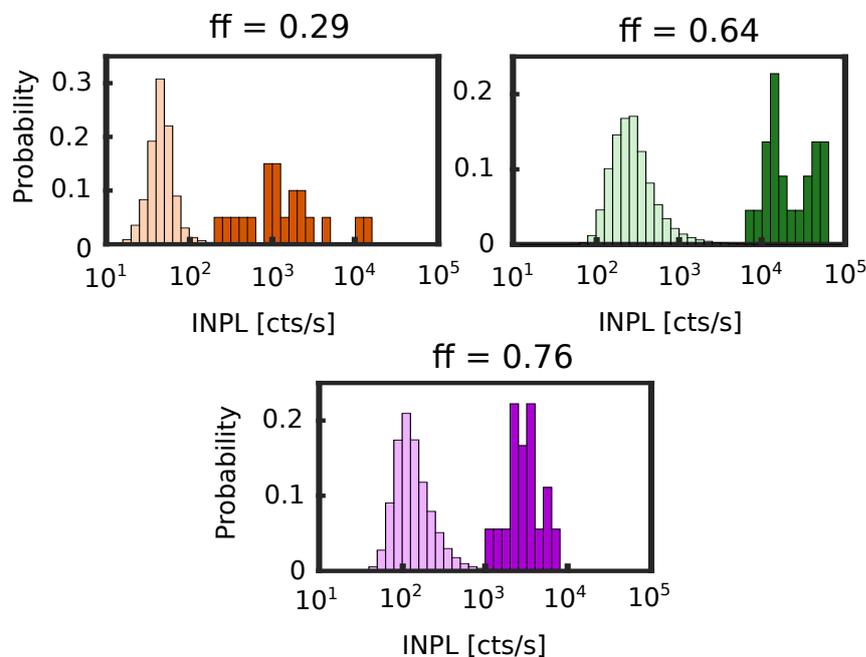


FIGURE 4.10 – Distribution des intensités NPL de l'ensemble de l'image avant optimisation (clair) et de l'intensité obtenue au point cible après optimisation (foncé) pour l'ensemble des optimisations réalisées sur les trois fractions surfaciques en échelle log-normale.

La figure 4.10 présente les distributions avant (clair) et après (foncé) optimi-

sation obtenue sur l'ensemble des réalisations sur trois fractions surfaciques en échelle log-normale.

La distribution avant optimisation correspond à la distribution du signal NPL mesuré sur l'ensemble de la zone contrôlée en phase avec un masque complètement aléatoire. On peut alors noter que cette distribution évolue avec la fraction surfacique : elle est maximale pour la percolation (atteignant 600 cts/s) et est inférieure d'un ordre de grandeur pour la fraction surfacique de 0.29. Cet aspect a déjà été un peu évoqué : pour une très faible fraction surfacique, la plus faible densité de hotspots qu'au seuil de percolation et la faible proportion d'or ne permettent pas une forte émission de NPL. À l'inverse le signal légèrement plus faible, 100 à 200 cts/s, obtenu sur une fraction surfacique de 0.76 peut s'expliquer par une des hotspots moins intenses qu'à la percolation.

Les distributions des signaux avant et après optimisation sont nettement séparées peu importe la fraction surfacique mais on peut noter un étalement plus large pour la faible fraction surfacique de 0.29. En effet, on observe que certaines optimisations ont donné un très fort signal final (10 000 coups par seconde), mais d'autres ont un signal final à peine plus élevé que le signal initial. L'optimisation sur ce type de surface ne semble donc pas toujours identique : certaines zones semblent plus optimisables que d'autres, ce qui sera discuté dans la partie suivante.

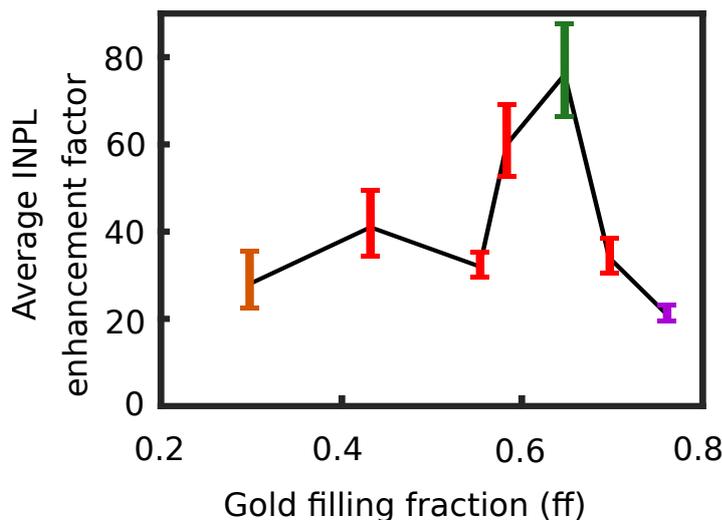


FIGURE 4.11 – Évolution du facteur d'exaltation en fonction de la fraction surfacique.

Pour prendre en compte un signal NPL plus élevé pour un dépôt à la percolation, même avant optimisation, le signal final après optimisation est normalisé

par la moyenne en échelle log du signal initial. Cela permet de définir le facteur d'exaltation et ainsi juger de l'efficacité d'optimisation en fonction de la fraction surfacique (figure 4.11). On observe toujours un pic autour de la percolation avec des facteurs atteignant 80 pour la percolation ( $ff=0.64$ ). Ce facteur tombe cependant à 30 et 20 pour les fractions surfaciques respectives de 0.29 et 0.76. Le rapport de facteur d'exaltation entre le régime de la percolation et les fractions surfaciques extrêmes est alors plus faible que le rapport d'intensité maximale après optimisation. En effet, la percolation ne présente désormais qu'un facteur d'exaltation 3 fois supérieur à celui obtenu aux fractions surfaciques extrêmes, contre quasiment un rapport 10 en ne considérant que l'intensité NPL après optimisation.

Ces variations du facteur d'optimisation sont toujours cohérentes par rapport à l'évolution de la longueur d'interaction et montrent un réel impact de la morphologie du film d'or. L'optimisation reste plus efficace sur des films à la percolation même si le signal de départ y est plus élevé. On voit par ailleurs que, pour un signal de départ quasiment identique entre la percolation et la fraction surfacique de 0.76, l'optimisation est bien meilleure pour la percolation, ce qui est cohérent avec des longueurs d'interactions plus grandes des modes délocalisés.

La morphologie du dépôt d'or impacte donc bien les optimisations : si des optimisations sont possibles même pour de très faibles fractions surfaciques, il est nettement plus intéressant d'utiliser des échantillons à la percolation. Que ce soit l'intensité finale accessible ou le facteur d'exaltation, tous deux sont supérieurs pour la percolation que pour les fractions surfaciques extrêmes.

Dans notre recherche d'exaltation des interactions entre la lumière et la matière nous pouvons donc conclure que les meilleures conditions sont une surface d'or à la percolation dont on contrôle la phase sur une surface de 40  $\mu\text{m}$  de côté afin d'obtenir le plus grand nombre de degrés de liberté.

Si nous avons pu préciser les conditions optimales pour réaliser une optimisation, nous observons une variation dans l'efficacité de l'optimisation en fonction du point ciblé. Au delà d'un artefact provenant d'une optimisation aléatoire, il est raisonnable de se demander si l'optimisation est faisable en tout point de la surface d'or avec la même efficacité. Ainsi, pour une fraction surfacique donnée il faut se demander si l'optimisation n'est pas favorisée à certains endroits.

### 4.3 Imagerie statistique de modes plasmoniques

D'après le mécanisme d'optimisation proposé, par interférences constructives de modes délocalisés, les zones de l'échantillon les plus favorables à une forte exaltation du signal de luminescence sont celles présentant la plus forte modulation du signal NPL pour une excitation par différents masques de phases. En effet, si le changement de masque de phase servant à exciter la surface ne modifie que légèrement la luminescence émise, il sera difficile de réaliser une optimisation.

Je me suis ainsi intéressé aux variations du signal non linéaire mesuré en chaque point de la surface au cours d'une excitation par 100 masques de phase aléatoires. Dans cette partie, je ne m'intéresse pas à une optimisation, mais je cherche à caractériser la capacité d'une partie de l'échantillon à être optimisée.

#### 4.3.1 Quantifier la variabilité du signal non linéaire

Comme nous avons déjà pu le voir dans le chapitre 3, la valeur du signal NPL mesuré au point cible présente des variations de plus en plus importantes au cours de l'optimisation : la luminescence émise présente une sensibilité de plus en plus forte aux variations de phase incidente. Cette grande sensibilité est interprétée comme un marqueur d'une zone à forte densité de modes délocalisés.

Pour étudier cette sensibilité de la réponse non linéaire, j'ai utilisé le même montage optique que pour les optimisations, mais sans l'algorithme d'optimisation.

Il n'est donc ici plus question d'optimisation, mais simplement d'illuminer l'échantillon avec des masques de phase totalement aléatoires qui sont modifiés aléatoirement à chaque nouvelle itération, comme représenté sur la figure 4.12. Ainsi, à chaque itération, une image du signal de NPL est prise et sauvegardée : d'une image sur l'autre, la distribution spatiale du signal NPL sera modifiée en réponse à la modification aléatoire du masque de phase excitant la surface. Ces itérations sont réalisées 100 fois pour une durée totale de 1 minutes et 30 secondes : ce temps est inférieur au temps mis pour réaliser les optimisations précédentes, mais la grande sensibilité de la mesure aux dérives mécaniques impose cette limite. Après ces 100 itérations, j'obtiens une pile de 100 images, chacune associée à un masque de phase différent, dont je vais

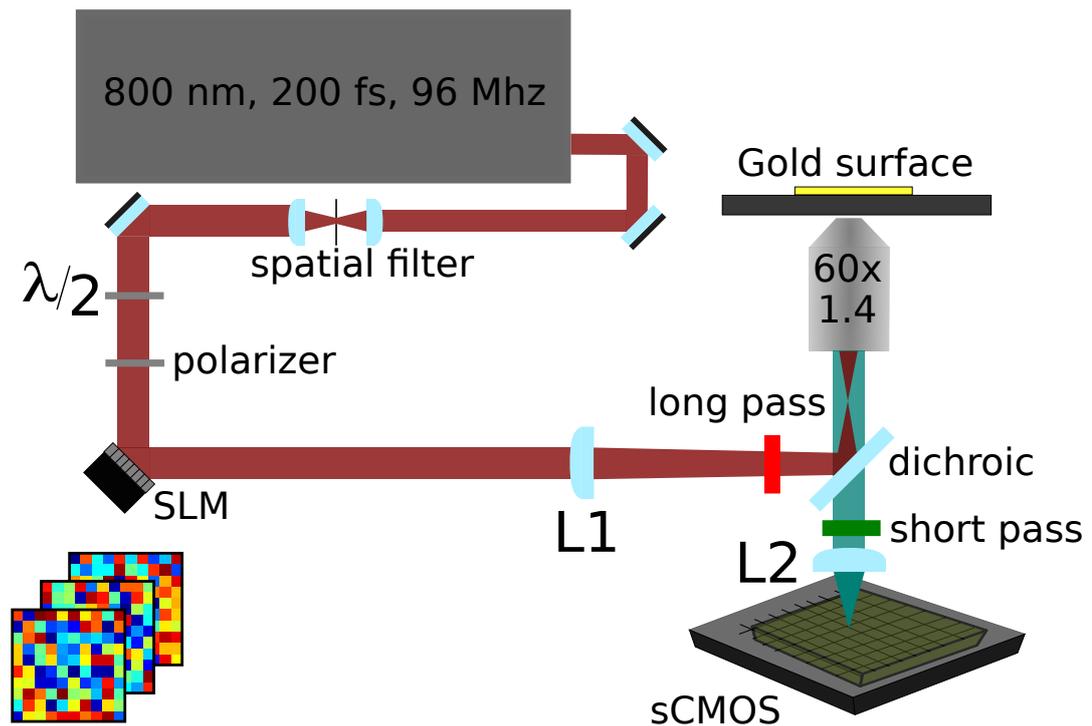


FIGURE 4.12 – Montage optique : le SLM est imagé sur la surface d'or, permettant d'afficher des masques de phase aléatoire successifs. Les variations du signal non linéaire sont mesurées par la caméra.

pouvoir extraire une information statistique sur la sensibilité de la modulation d'émission non-linéaire.

L'extraction de la sensibilité de la surface à une excitation se fait comme présenté sur la figure 4.13. A la fin de la mesure expérimentale, une pile 3D de 100 images du signal NPL est obtenu : les coordonnées  $(i,j)$  représentent la position du pixel sur la caméra et la coordonnée  $k$  représente la position de l'image dans la succession des itérations (figure 4.16-a). Ainsi, à chaque image  $k$  correspond un masque de phase différent, et chaque pixel de la caméra étant l'image d'une zone de  $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$  sur l'échantillon, les coordonnées  $(i,j)$  représentent bien la position spatiale sur la surface. En utilisant cette pile d'images, il est possible de représenter, pour chaque couple  $(i,j)$ , les variations du signal  $I_{i,j}^{NPL}$  en fonction du masque de phase  $k$  au cours du processus (figure 4.13-b). Cet exemple de signal non linéaire présente un niveau d'intensité moyen de 300 cts/s avec quelques pics très intenses jusqu'à 2000 cts/s. Ces pics très intenses sont le signe d'une forte réponse de cette région de la surface à une excitation aléatoire du masque de phase et c'est ce que nous cherchons à caractériser.

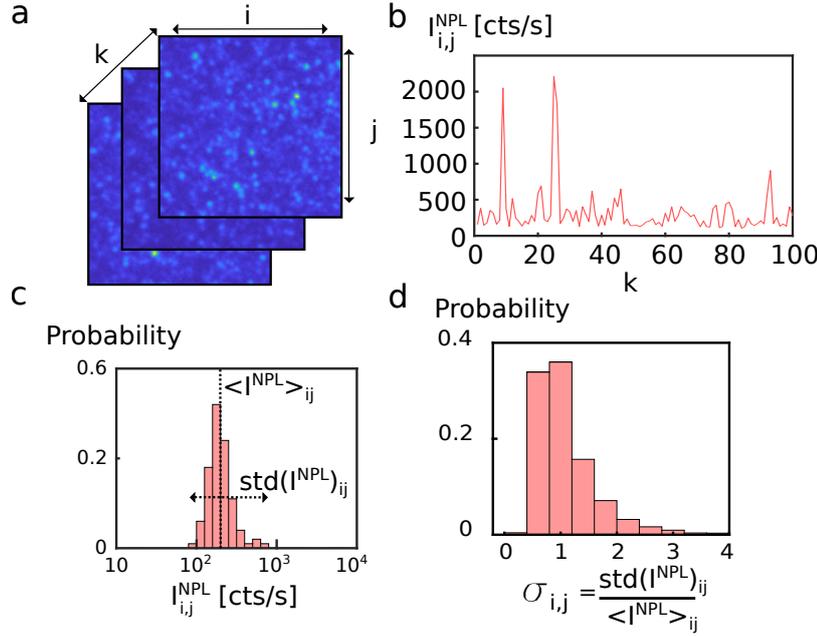


FIGURE 4.13 – Principe de la mesure statistique : (a) une pile d’images du signal NPL émis par la surface est obtenue, les directions  $i$  et  $j$  correspondent à la position du pixel caméra et la direction  $k$  correspond au positionnement de l’image parmi les 100 acquises. (b) Pour un pixel  $(i,j)$  le signal  $I^{NPL}$  est extrait en fonction du masque de phase  $k$  : cette évolution du signal NPL avec le masque de phase peut être représentée par une distribution (c). Le calcul de la moyenne  $\langle I^{NPL} \rangle$  et de l’écart type  $std(I^{NPL})$  permet de définir l’écart type normalisé  $\sigma_{i,j}$  pour chaque pixel de la caméra. (d) distribution de  $\sigma_{i,j}$  obtenue avec l’ensemble des pixels de la caméra.

De cette évolution en fonction du masque de phase, la représentation de la distribution d’intensité  $I_{i,j}^{NPL}$  associée, en échelle log-normale, permet de calculer et de visualiser la moyenne  $\langle I^{NPL} \rangle$  et l’écart type  $std(I^{NPL})$  (figure 4.13-c). Plus cet écart type est grand, plus le pixel associé connaît de grandes fluctuations : il faut cependant le normaliser pour être capable de comparer ces variations entre différentes zones de l’échantillon. Pour chaque pixel  $(i,j)$  associé à une région limitée par diffraction de la surface, je calcule ainsi l’écart type normalisé :

$$\sigma_{i,j} = \frac{std(I^{NPL})_{i,j}}{\langle I^{NPL} \rangle_{i,j}} \quad (4.6)$$

Cette grandeur normalisée nous permet ainsi de comparer la réponse des pixels d’une même surface entre eux sans artefact d’intensité provenant de l’intensité locale du hotspot et on obtient une distribution de  $\sigma_{i,j}$  pour l’ensemble des pixels de la surface (figure 4.13-d). Si la majorité des pixels ont un  $\sigma_{i,j}$  moyen de l’ordre de 1, certains pixels dans cet exemple présentent des variations 3 fois supérieures, synonyme d’une forte sensibilité de l’émission non linéaire aux modulations de phase.

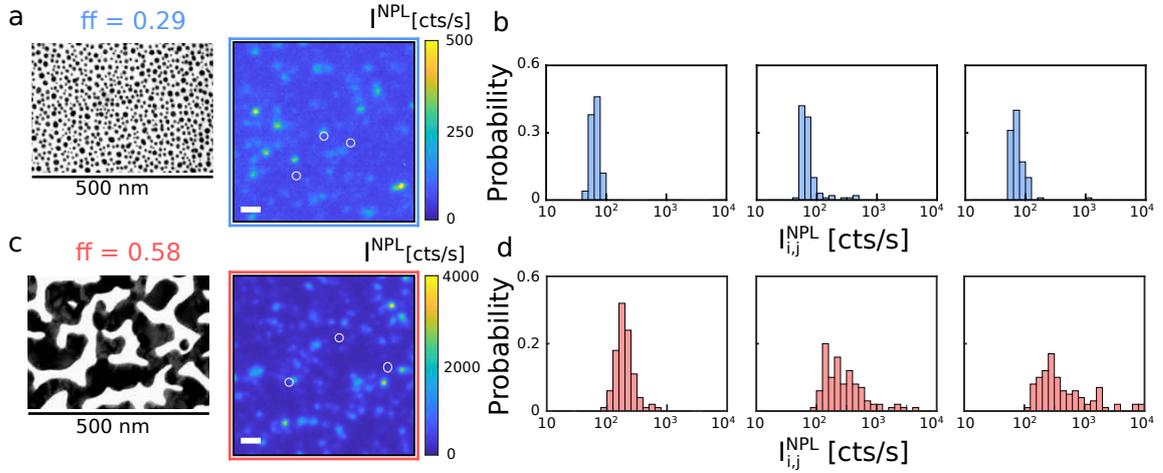


FIGURE 4.14 – Influence de la fraction surfacique d’or sur la mesure des fluctuations de la NPL. Images typiques de microscope électronique à transmission (gauche) et de NPL (droite, échelle 1  $\mu\text{m}$ ) pour  $ff=0.29$  (a) et  $ff=0.58$  (b). Distribution de l’intensité NPL pour 3 pixels, représentés par des cercles dans (a,b) pour  $ff=0.29$  (en bleue, c) et  $ff=0.58$  (en rouge, d). Barre d’échelle 1  $\mu\text{m}$

Ce principe de mesure est alors appliqué pour deux fractions surfaciques d’intérêt (figure 4.14) : une faible fraction surfacique ( $ff=0.29$ ) et une fraction surfacique proche de la percolation ( $ff=0.58$ ), correspondant aux cas extrêmes identifiés lors des optimisations. Comme cela est visible sur l’image de microscopie électronique à transmission, le premier cas ( $ff=0.29$ , a) est essentiellement composé de particules d’or isolées, tandis que le deuxième ( $ff=0.58$ , b) possède une morphologie fractale. De ces deux échantillons, le signal NPL mesuré est significativement plus fort pour celui proche de la percolation (d), avec quasiment un ordre de grandeur d’écart par rapport à l’échantillon de faible fraction surfacique (b). Cette augmentation du signal est attendue par la présence de forts hotspots optiques, mais rend indispensable la normalisation présentée précédemment afin de pouvoir comparer les valeurs des fluctuations d’intensité au cours de l’excitation aléatoire entre les différentes fractions surfaciques.

En s’intéressant aux distributions d’intensité  $I_{i,j}^{NPL}$  pour les exemples de pixels présentés (figure 4.14), on peut déjà noter une différence de comportement. Si les 3 distributions correspondantes à  $ff=0.29$  (b) sont compactes et centrées autour d’une moyenne, on peut observer un plus grand étalement de celle au centre de la figure 4.14-b. Cette observation est d’autant plus flagrante pour  $ff=0.58$  (figure 4.14-d) où l’on passe d’une distribution centrée sur la moyenne (gauche) à des distributions fortement déformées vers les grandes

valeurs d'intensité, voir complètement étalées (droite). Ces distributions correspondent à des cas extrêmes mais illustrent la grande diversité de profils quant à la réponse non linéaire sous une excitation aléatoire. Les pixels avec la distribution la plus étalée vont correspondre aux zones où la densité de modes délocalisés est la plus importante ce qui entraîne de grandes variations du signal NPL : pour prendre en compte l'impact de l'intensité absolue du signal NPL au pixel considéré sur l'étalement de la distribution nous utiliserons l'écart type normalisé pour la caractériser.

Nous allons alors nous servir de ces deux observations, la moyenne et les fluctuations, pour cartographier la répartition des modes localisés et et le densité de ceux délocalisés.

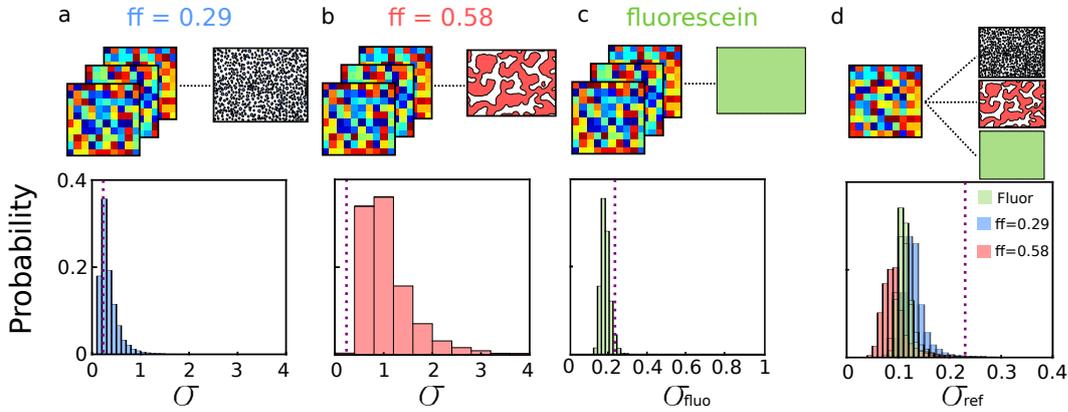


FIGURE 4.15 – Distribution de l'écart type normalisé  $\sigma_{i,j}$  en excitant aléatoirement 100 fois une surface d'or de fraction surfacique  $ff=0.29$  (a),  $ff=0.58$  (b) et un film homogène de fluorescéine (c). (d) Distribution de  $\sigma_{i,j}$  pour les trois mêmes échantillons avec un unique masque de phase répété 100 fois. La ligne mauve représente  $\langle \sigma_{fluo} \rangle + 2std(\sigma_{fluo})$ .

Pour quantifier cet étalement, le calcul de  $\sigma_{i,j}$  pour chaque pixel me permet de représenter la distribution  $\sigma$  de l'ensemble des pixels associée à chacune des deux fractions surfaciques,  $ff=0.29$  et  $ff=0.58$  (figure 4.15-a,b respectivement). On observe alors une distribution plus étalée avec des valeurs plus de 3 fois plus grandes pour  $ff=0.58$  que pour  $ff=0.29$ . Ces valeurs d'écart type normalisé très élevées indiquent une très forte réponse non linéaire des pixels : cela peut indiquer une plus forte densité de modes délocalisés permettant une meilleure optimisation potentielle.

Cependant, cette simple comparaison ne nous permet pas de caractériser de façon absolue l'importance de ces variations. En effet, nous avons déjà été confrontés dans les chapitres 2 et 3 aux fluctuations d'intensité incidente sur la surface d'or provoquées par le SLM. Ces dernières sont toujours présentes,

et des variations d'intensité incidente vont se répercuter en des variations du signal non linéaire émis. Il est ainsi important de quantifier la proportion de ces variations incidentes dans la mesure des variations du signal NPL et donc de  $\sigma_{i,j}$ . Pour ce faire, j'ai à nouveau utilisé un film uniforme de fluorescéine, également soumis à une excitation de 100 masques de phase aléatoires (figure 4.15-c). La mesure de la distribution de  $\sigma_{fluo}$  associées permet alors de quantifier le niveau des fluctuations induites par une simple variation de l'intensité incidente d'un masque de phase à l'autre. Sur la figure, on note que les valeurs de ces écarts types normalisés sont fortement centrées autour d'une valeur moyenne de 0.2 et ne dépassent pas 0.3. Les fluctuations mesurées sous une excitation aléatoire sur un film homogène ( $\sigma_{fluo} \ll 1$ ), ne présentant aucune résonance plasmonique, sont donc inférieures à celle mesurées sur les films d'or, indiquant que ces dernières ne proviennent pas uniquement des fluctuations de l'intensité incidente.

J'ai alors défini un seuil pour quantifier la proportion des fluctuations non linéaires imputables à l'intensité incidente : en prenant comme valeur  $\langle \sigma_{fluo} \rangle + 2std(\sigma_{fluo})$ , 97 % des pixels sur la fluorescéine auront un écart type normalisé inférieur à ce seuil et seront donc considérés comme ne présentant aucune fluctuation par rapport à l'excitation aléatoire en phase. Ce seuil est représenté par une ligne mauve sur la figure 4.15. On peut remarquer que ce seuil englobe une certaine partie des valeurs de  $\sigma_{i,j}$  pour  $ff=0.29$  : 20 % des pixels sont alors sous ce seuil indiquant que les variations de NPL peuvent être imputable aux variations d'excitation et non à des modes délocalisés. Les 80 % présentent alors des variations légèrement supérieures à ce seuil, preuve d'une variabilité modérée de la réponse non linéaire. A l'inverse, pour  $ff=0.58$ , l'ensemble des pixels ont des valeurs d'écart type normalisé supérieures au seuil : les fluctuations sont alors significatives et indiquent que les modes délocalisés sont la principale cause des fluctuations NPL observées.

Enfin, pour quantifier les fluctuations dues aux autres artefacts expérimentaux, j'ai réalisé une dernière mesure de contrôle sur chaque échantillon. Cette dernière étape consiste en l'excitation de ces surfaces par un unique masque de phase simplement répété 100 fois. Cette mesure me permet de définir la référence pour chaque échantillon : en calculant de la même façon les écarts types normalisés, je peux quantifier le niveau de fluctuations correspondant au bruit expérimental (figure 4.15-d). On peut observer que les valeurs absolues de  $\sigma_{ref}$ , toutes centrées autour de 0.1, sont largement inférieures à celles obtenues sur les échantillons d'or sous une excitation aléatoire : le signal non

linéaire est donc significativement impacté par l'excitation de masques de phase aléatoire sur les métasurfaces désordonnées d'or. Par ailleurs, les valeurs de ces  $\sigma_{ref}$  sont quasiment identiques pour les trois échantillons, ce qui permet de confirmer l'intérêt de la normalisation afin de comparer les échantillons entre eux : les fluctuations correspondant au bruit restent identiques alors que les résultats sous excitation montrent un comportement significativement différent pour chaque échantillon. Les valeurs éventuellement plus élevées pour  $ff=0.58$  proviennent d'un meilleur rapport signal à bruit. Cette similarité du signal de fluctuation de référence permet d'affirmer que la mesure des fluctuations du signal non linéaire sur le film de fluorescéine  $\sigma_{fluo}$  donne une estimation correcte des fluctuations dues aux artefacts de diffraction de l'intensité incidente ainsi que du bruit expérimental.

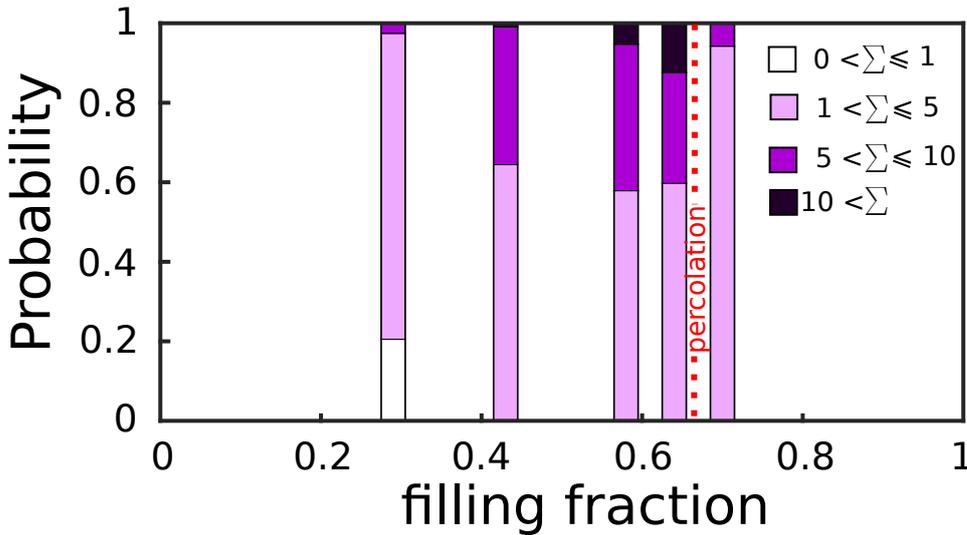


FIGURE 4.16 – Influence de la fraction surfacique sur le pourcentage de la surface d'or présentant de grandes valeurs de  $\Sigma$ .

Afin de quantitativement caractériser les zones de la surface présentant une forte réponse à l'excitation je définis alors le paramètre :

$$\Sigma_{i,j} = \frac{\sigma_{i,j}}{\langle \sigma_{fluo} \rangle + 2std(\sigma_{fluo})} \quad (4.7)$$

Ce paramètre correspondant à l'écart type normalisé ( $\sigma$ ), représentant la variabilité du signal NPL à l'excitation aléatoire, divisé par le seuil caractérisant la variabilité du signal NPL induite par les fluctuations d'intensité incidentes ( $\langle \sigma_{fluo} \rangle + 2std(\sigma_{fluo})$ ). La figure 4.16 représente le pourcentage de  $\Sigma_{i,j}$  qui sont supérieures à 1 en fonction de la fraction surfacique.

Le code couleur permet de séparer la proportion de la surface présentant des variations non linéaires qui peuvent être produites par des artefacts expérimentaux ( $0 < \Sigma \leq 1$ ), celle qui ne sont que faiblement sensibles aux variations aléatoires de la phase ( $1 < \Sigma \leq 5$ ) et les zones présentant une réponse à l'excitation élevée ( $5 < \Sigma \leq 10$  et  $10 < \Sigma$ ). En décomposant de cette façon la surface, une forte variation en fonction de la fraction surfacique est observable. Si on conserve une proportion de 20 % de la surface qui ne présente aucune réponse à l'excitation pour  $ff=0.29$  ( $\Sigma \leq 1$ ), on peut noter que ce pourcentage tombe à 0 pour l'ensemble des autres fractions surfaciques étudiées : l'ensemble de la surface y est donc sensible aux variations de phase incidentes pour les fractions surfaciques supérieures à 0.29. Cependant le comportement diffère quant à l'intensité de cette réponse non linéaire. Pour les fractions surfaciques plus éloignées de la percolation ( $ff < 0.5$  et  $0.65 > ff$ ), la surface n'est que faiblement sensible à cette excitation mais, juste avant et à la percolation, on note une augmentation de zones qui présentent une très forte variabilité du signal non linéaire : à la percolation, 10 % des pixels ont un paramètre  $\Sigma > 10$ .

Cette technique statistique nous permet donc de quantifier la proportion de la surface qui est sensible à la phase incidente, et qui peut par conséquent permettre des optimisations du signal de luminescence non linéaire. On s'aperçoit ainsi que pour les fractions surfaciques proches de la percolation, l'ensemble de la surface est susceptible d'être optimisé par un contrôle de front d'onde en champ lointain, contre seulement 80 % pour une fraction surfacique de 0.29. Cette capacité d'optimisation est cependant plus importante pour des surfaces proches de la percolation. Ces résultats viennent confirmer les variations du facteur d'optimisation mesurées en fonction de la fraction surfacique et présentées dans la section précédente. En effet, les fluctuations les plus importantes sont observés à la percolation avec un ordre de grandeur d'écart avec les fluctuations observées à faible fraction surfacique.

Grâce à cette étude statistique, nous allons voir que l'association d'une forte variance du signal NPL aux modes plasmoniques délocalisés ainsi que celle d'une forte moyenne aux modes localisés nous permet de cartographier ces deux types de modes plasmoniques présents sur nos métasurfaces d'or.

### 4.3.2 Cartographier les modes localisés et délocalisés

Les propriétés optiques de ces métasurfaces désordonnées métalliques sont fortement sensibles aux interactions entre des modes plasmoniques localisés et

délocalisés : les modes plasmoniques ont la capacité de modifier très fortement la répartition du champ proche ce qui provoque des changements dans l'émission notamment de signaux non linéaires. Depuis l'apparition de ces surfaces, des techniques ont été développées afin d'imager ces différents modes plasmoniques : la variance des fluctuations d'intensité du champ proche renseigne sur la présence de modes délocalisés [73], tandis que la variance normalisée du facteur de Purcell indique la position de plasmons localisés à l'échelle du nanomètre [116]. L'étude de la variance de la diffusion en champ lointain permet quant à elle une mesure de l'extension spatiale des modes délocalisés à l'échelle du micromètre [75].

Notre objectif est donc de pouvoir analyser les fluctuations du signal non linéaire observées précédemment afin de cartographier indépendamment les zones avec de forts hotspots optiques et celles présentant un grand nombre de modes délocalisés. En effet, comme vu dans le chapitre sur les méthodes expérimentales, la luminescence non linéaire de l'or est fortement sensible au champ proche optique et permet de cartographier en champ lointain la présence de champs locaux exaltés [112]. En général, les mesures sont faites en balayant le laser sur la surface : ces techniques ne sont alors sensibles qu'aux hotspots des modes localisés. Par une illumination en plein champ, notre technique permet d'exciter des modes localisés mais également délocalisés en même temps. Mais cette sensibilité du champ proche à ces deux types de modes ne nous permet pas de les différencier en une seule mesure : un fort signal NPL par l'excitation d'un masque de phase aléatoire provient d'une interaction entre un hotspot optique et la présence de modes délocalisés interférant entre eux. Cependant, par une analyse statistique de 100 masques de phase aléatoires, il est possible d'obtenir une information indépendante du front d'onde incident.

En moyennant sur ces masques de phase aléatoires et différents, les interférences entre les modes délocalisés se moyennent et le signal ainsi obtenu sera donc effectivement indépendant du front d'onde et des modes délocalisés. La moyenne du signal NPL  $\langle I^{NPL} \rangle_{i,j}$  de chaque pixel de la caméra de détection donnera ainsi une image de la distribution des hotspots optiques avec une résolution limitée par la diffraction, technique semblable à un processus d'imagerie par balayage [109]. Ensuite, la normalisation de l'écart type par la moyenne,  $\sigma_{i,j}$ , permet d'obtenir un paramètre indépendant de la présence d'un fort hotspot et ne devrait dépendre que des interférences complexes entre les modes délocalisés. En effet, dans la section précédente, nous avons

montré que l'étude de ces fluctuations non linéaires sur un film de fluorescéine nous permettait de quantifier les variations du signal NPL imputables aux artefacts expérimentaux : le paramètre seuillé  $\Sigma$  n'est alors sensible qu'aux modes délocalisés.

Grâce à ces deux paramètres statistiques, nous pouvons reprendre l'étude des variations du signal NPL par une excitation aléatoire en phase pour quantifier indépendamment la présence de modes délocalisés et localisés. La figure 4.19, présentant le paramètre  $\Sigma_{i,j}$ , nous renseigne ainsi directement sur la densité de modes délocalisés. Cela nous permet de confirmer que pour des fractions surfaciques proches de la percolation, l'ensemble de la surface peut être couplée à des modes délocalisés, tandis que sur une faible fraction surfacique ( $ff=0.29$ ), 20 % de la surface présente une densité insuffisante pour permettre un couplage. Par ailleurs, on observe que le nombre de modes plasmoniques auquel il est possible de se coupler par une excitation en champ lointain augmente au fur et à mesure que la fraction surfacique s'approche de la percolation, puis diminue une fois passée. Cela n'est pas surprenant : la surface correspondant à  $ff=0.29$  est essentiellement composée de nanoparticules d'or isolées les unes des autres pour lesquelles un mode délocalisé ne peut exister que par couplage entre particules lorsque l'espacement est suffisamment petit [117]. Ce type de couplage est ainsi difficilement contrôlable dans ces échantillons ce qui résulte en un nombre limité de modes délocalisés. A l'inverse, plus la fraction surfacique se rapproche de la percolation plus la morphologie fractale de la surface présente des clusters métalliques allongés, sur lesquels un plasmon de surface peut se propager, tandis que les espacements nanométriques permettent un bon couplage plasmonique. Au-delà de la percolation, la surface de plus en plus continue empêche un bon couplage de l'onde incidente en champ lointain aux modes plasmoniques. Cela est confirmé par une longueur typique des modes délocalisés deux fois supérieures à la percolation, lorsque  $ff=0.58$  (plus de 4  $\mu\text{m}$ ), par rapport une faible fraction surfacique  $ff=0.29$  (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) [75].

La figure 4.17 présente des images typiques de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  de  $\langle I^{NPL} \rangle$  (a,c) et  $\Sigma$  (b,d) pour les fractions surfaciques  $ff=0.29$  et  $ff=0.58$ . On retrouve les tendances observées en figure 4.14 et 4.15 : le signal NPL moyen est plus élevé proche de la percolation tout comme les fluctuations d'intensité induites par le contrôle de front d'onde. Ces images NPL étant limitées par la diffraction, il y a donc au moins un hotspot par zone de mesure [71], ce qui

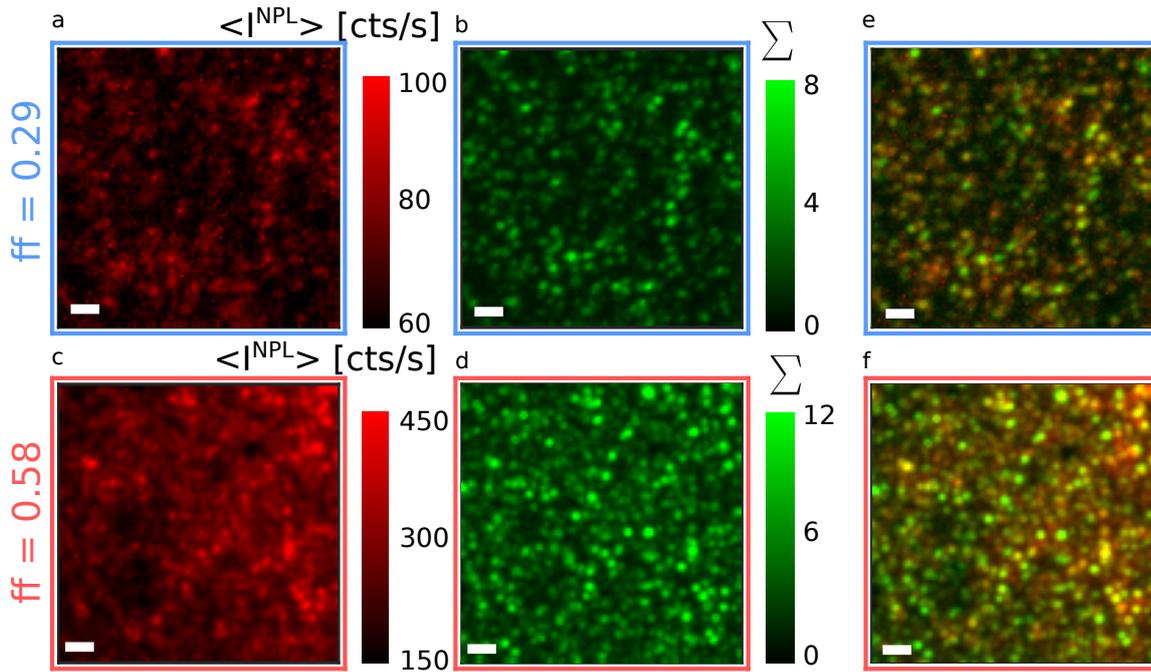


FIGURE 4.17 – Répartition spatiale du signal NPL moyenné  $\langle I^{NPL} \rangle$ , associé aux champs locaux exaltés (a,c), et de l'écart type relatif  $\Sigma$ , associé à une grande densité de modes plasmoniques délocalisés interférant entre eux (b, d) ainsi que de l'image combinée (e,f) pour une faible fraction surfacique  $ff=0.29$  (a,b,e) et une proche de la percolation  $ff=0.58$  (c,d,f). Barre d'échelle  $1 \mu\text{m}$ .

explique un minimum de  $\langle I^{NPL} \rangle$  non nul dans les figures 4.17-a,c. Par ailleurs le signal maximal observé dans les figures 4.17-a,c est très inférieur au maximum du signal de la figure 4.14 à fraction surfacique équivalente : le signal NPL plein champ est en effet sensible à l'exaltation locale du champ ainsi qu'aux interférences des modes délocalisés. Ainsi, un utilisant un grand nombre de masques de phase différents et aléatoires, la moyenne  $\langle I^{NPL} \rangle$  devient indépendante de ces interférences et permet d'obtenir une cartographie de l'intensité relative des hotspots, pour une polarisation et une longueur d'onde donnée : on n'observe alors plus les intensités extrêmes qui provenaient d'interactions constructives de modes délocalisés. Sur les figures 4.17-b,d, on retrouve les informations de la figure 4.16 : les fluctuations sont beaucoup plus grandes proches de la percolation.

Il est ensuite intéressant de comparer la répartition de  $\langle I^{NPL} \rangle$  et  $\Sigma$ , ce qui nous permet d'étudier la répartition des modes localisés et délocalisés. Cette dernière comparaison ne fait pas apparaître de corrélation spatiale bien définie entre les deux types de modes : un coefficient de corrélation 2D de 0.65 et 0.59 pour  $ff=0.29$  et  $ff=0.58$  respectivement. Cependant, on peut compter que 50 % des pixels avec la plus grande intensité NPL moyenne ont 75 % et

70 % de probabilité de présenter des fluctuations non linéaires au-dessous de la moyenne ( $\langle \Sigma \rangle$ ) pour  $ff=0.29$  et  $ff=0.58$  respectivement. De plus, lorsque l'on considère les zones avec les plus grandes intensités NPL moyennes (les meilleures 5 % de  $\langle I^{NPL} \rangle_{i,j}$ ), ces pourcentages atteignent 92 % et 87 %. Il y a donc bien un lien entre les fortes exaltations locales du champ et le nombre de modes délocalisés interférant entre eux. Cette corrélation provient probablement de l'espacement nanométrique d'air entre les particules métalliques qui génèrent de fortes exaltations du champ proche mais permettent également un fort couplage des modes délocalisés : si le champ local est suffisamment intense, il y a une grande probabilité d'obtenir un grand nombre de modes délocalisés.

Il faut également remarquer que ces zones présentant les plus fortes intensités NPL moyennes (les meilleurs 5 % de  $\langle I_{i,j}^{NPL} \rangle$ ) ont une chance significative de présenter également des fluctuations parmi les plus grandes de  $\Sigma_{i,j}$  (les meilleurs 5 %) : 30 % et 65 % pour  $ff=0.29$  et  $ff=0.58$ , respectivement. Ces résultats statistiques permettent de souligner la capacité de certaines zones de l'échantillon à présenter simultanément une forte exaltation locale ainsi qu'une grande densité de modes plasmoniques délocalisés. A l'inverse, la présence d'un fort hotspot ne garantit pas nécessairement une modulation du front d'onde efficace.

Dans l'objectif de réaliser les meilleures optimisations, on comprend l'intérêt de présenter à la fois un fort hotspot et une grande densité de modes délocalisés : la représentation combinée de  $\langle I^{NPL} \rangle$  et  $\Sigma$  est donc fortement indiquée. Dans cette image combinée (figure 4.17-e,f), les zones présentant les deux types de modes sont représentées en jaune, tandis que les zones rouges correspondent à de forts hotspots faiblement sensibles au contrôle de front d'onde et les zones vertes à de fortes densités de modes délocalisés associées à une faible exaltation locale du champ. On peut ainsi observer que les zones avec une grande intensité NPL moyenne présentent généralement de fortes modulations sous une excitation aléatoire du masque de phase, notamment pour une fraction surfacique proche de la percolation : seul un nombre limité de zones rouges est visible en figure 4.17-f. On peut cependant noter la présence de nombreuses zones vertes pour les deux fractions surfaciques indiquant que, pour une polarisation et longueur d'onde donnée, une proportion non négligeable de la surface présente des modes délocalisés qui interfèrent entre eux mais sans présenter de fortes exaltations du champ local.

Ces résultats démontrent comment un système d'imagerie statistique devient

un outil de caractérisation efficace pour les surfaces désordonnées métalliques utilisées comme support dans des techniques d'optimisation de la réponse optique par un contrôle de front d'onde en champ lointain.

Au cours des deux derniers chapitres, nous venons de montrer qu'il était possible d'adapter une technique de contrôle de front d'onde en champ lointain afin de réaliser un couplage avec des modes plasmoniques sur une surface d'or désordonnée. Le contrôle de ces différents modes délocalisés nous a permis de réaliser des optimisations de la luminescence non linéaire émise par la surface, signal déjà beaucoup utilisé pour cartographier les exaltations locales du champ dans des structures plasmoniques. Ce résultat indique qu'un contrôle du champ local, à des échelles inférieures à la diffraction, est possible : le confinement et l'exaltation du champ EM sur ces surfaces métalliques est possible par un contrôle en champ lointain. Nous avons également proposé une méthode d'imagerie statistique permettant de cartographier indépendamment les modes localisés et délocalisés, aspect prépondérant dans la compréhension et l'amélioration de ces optimisations du champ proche.

Nous nous sommes cependant restreints à l'étude de surface métallique, ce qui apporte ses inconvénients. Le premier défaut est l'absorption de ces matériaux : il est ainsi impossible de travailler sur des structures en 3 dimensions pour gagner encore en degrés de libertés : nous sommes en effet limité à une géométrie 2D avec une extension des modes délocalisés de quelques micromètres. Cette obligation de travailler sur une surface à la percolation nous oblige également à s'accommoder des variations d'intensité incidente provenant de la diffraction du SLM, ce qui complique le travail d'analyse des optimisations. Par ailleurs, comme discuté dans l'introduction, les effets non linéaires n'apparaissent pas dans le volume du métal car les exaltations du champ EM sont confinées en surface. Enfin, le dernier désavantage est l'impossibilité d'exercer un contrôle spectral sur le signal émis par la surface : en utilisant simplement de l'or il n'est pas possible d'exalter de façon préférentielle un effet non linéaire par rapport à un autre. Afin d'augmenter le nombre de degrés de liberté spectraux, nous allons donc nous tourner vers des matériaux diélectriques.

## Chapitre 5

# Résonateurs optiques diélectriques non linéaires

Nous l'avons vu dans le chapitre 1, les matériaux diélectriques offrent certaines promesses quant au contrôle spatial et spectral de la lumière afin d'exalter les interactions lumière-matières : en plus de fortes résonances de Mie pour des particules d'une centaine de nanomètres de diamètre, ces matériaux sont généralement non absorbants dans le proche infrarouge et peuvent présenter des valeurs élevées de susceptibilités non linéaires. Dans ce chapitre je vais présenter de nouvelles techniques de fabrication large échelle de résonateurs diélectriques et des données préliminaires de la caractérisation de leurs fortes non linéarités optiques dans le domaine visible.

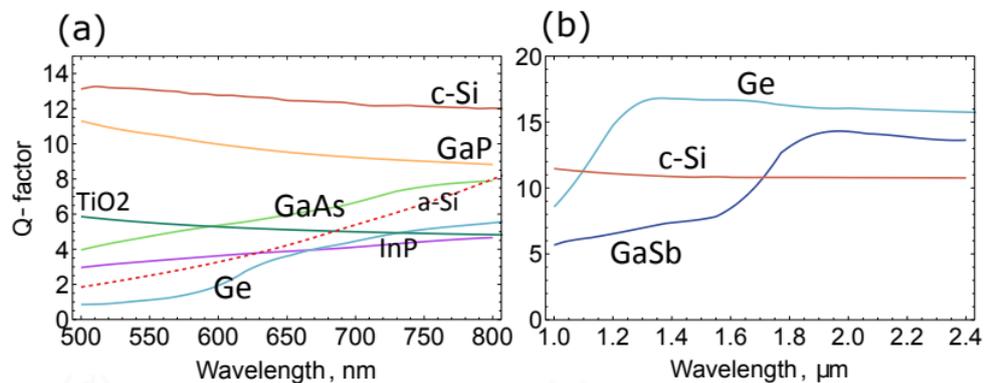


FIGURE 5.1 – Évolution du facteur de qualité des résonances de Mie en fonction de la longueur d'onde pour différents matériaux diélectriques. Adapté de [47]

Comme évoqué dans la section 1.2.2, nous allons commencer par étudier deux diélectriques : le silicium cristallin (c-Si) et le phosphure de gallium (GaP) qui permettent d'obtenir les résonances de Mie avec les meilleurs facteurs de qualité dans la gamme visible et proche infrarouge comme présenté sur la

figure (figure 5.1-a) associé à de forts indices optiques de l'ordre de respectivement 4 et 3.2. Par ailleurs le silicium présente une forte susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ( $\chi^{(3)}$ ) [118], mais est centrosymétrique et ne présente donc pas de  $\chi^{(2)}$  volumique, contrairement au GaP qui possède la valeur de  $\chi^{(2)}$  volumique la plus élevée pour un diélectrique dans cette gamme optique [119].

Pour démarrer cette étude, nous allons étudier la brique élémentaire de ces nouveaux métamatériaux : une particule unique diélectrique. Comme indiqué dans le chapitre 1.2.3, la résonance dipolaire magnétique de tels résonateurs est obtenue pour un diamètre de l'ordre de la longueur d'onde dans le vide divisée par l'indice optique. Pour atteindre des résonances dans le visible et proche infrarouge (autour de 800 nm la longueur d'onde de notre laser), il faut donc produire des particules dont la taille varie typiquement entre 100 et 300 nm. De plus, la fabrication de matériaux désordonnés, potentiellement 3D, implique des méthodes de fabrication larges échelles non basées sur la lithographie. Nous commencerons donc par décrire les nouvelles méthodes de fabrication considérées puis par étudier les propriétés de diffusion linéaire de ces résonateurs puis celles de l'émission non linéaire sous une excitation femtoseconde à 810 nm.

### 5.1 Résonateurs de Mie en Si

L'intérêt grandissant des diélectriques dans différents domaines de l'optique pousse à la recherche de nouveaux procédés de fabrication : en effet, les nouveaux domaines de recherche émergents du tout diélectrique nécessitent de grandes quantités et à bas coûts de résonateurs diélectriques. Or, jusqu'à récemment, ces matériaux diélectriques étaient produits grâce à des procédés physico-chimiques complexes : ces procédés ne permettent ni des productions à grande échelle ni des coûts réduits [47]. Nous avons donc cherché à développer une technique rapide et efficace pour la fabrication de résonateurs de Mie diélectriques en s'inspirant de procédés simples et applicables à grande échelle [120].

En partant d'une poudre de particules de silicium sub-micrométriques commerciale, une centrifugation différentielle de la solution colloïdale est réalisée afin de séparer la suspension initiale en centrifugeant à différentes vitesses pendant 30 minutes à chaque fois. A chaque vitesse de centrifugation, on

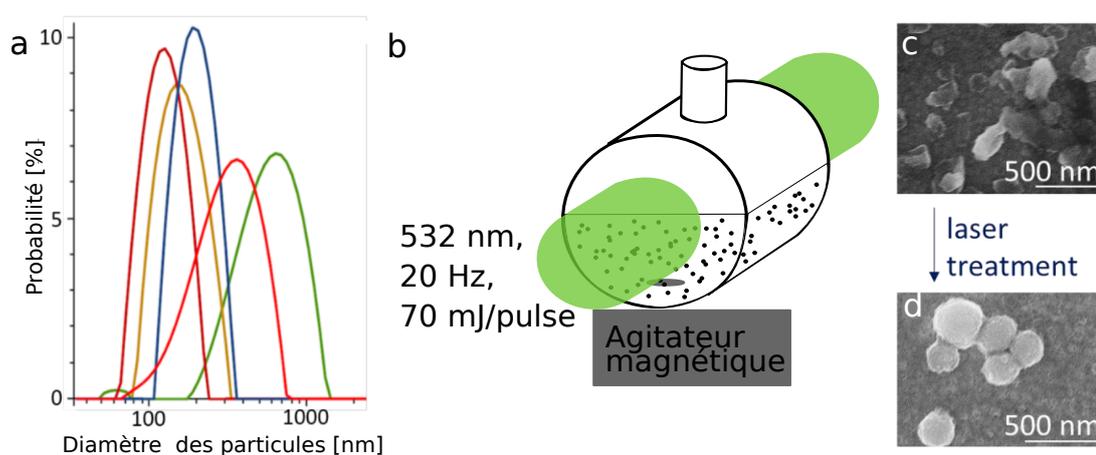


FIGURE 5.2 – DLS (dynamic light scattering) de solutions colloïdales de particules de silicium correspondant à différentes fractions obtenues par centrifugation différentielle d’une solution initiale (a), traitement des fractions par un laser nanoseconde à 532 nm (b), image par microscopie électronique des particules de silicium avant (c) et après (d) le traitement laser où les particules sont bien devenues sphériques.

obtient une nouvelle fraction de la solution initiale correspondant à une séparation en taille des particules. Une mesure de DLS (dynamic light scattering) est réalisée pour caractériser la distribution en taille des particules de chaque fraction. La figure 5.2-a présente ces différentes mesures DLS pour des vitesses de centrifugation de 100 g (vert), 500 g (rouge), 1000 g (bleu), 5000 g (jaune) ainsi que pour les particules qui n’ont pas sédimenté à 5000 g (mauve). Plus la vitesse de centrifugation augmente plus les particules récupérées dans la fraction correspondante sont petites : c’est ce qu’on observe sur le décalage des courbes vers les petits diamètres. On peut voir que la fraction qui n’a pas pu sédimenter, même à 5000 g, correspond à des particules dont la distribution du diamètre est centrée à 100 nm. A l’inverse les plus grosses particules ont des diamètres de 600 à 1000 nm. Pour obtenir des résonances de Mie dans le visible les particules doivent avoir un diamètre de 100 à 300 nanomètres correspondant aux fractions sédimentées à 1000 g et 5000 g.

Ces fractions d’intérêt sont alors traitées thermiquement à l’aide d’un laser nanoseconde (532 nm, 20 Hz, 70mJ par impulsion de 12 ns) pendant 30 secondes dans une cellule en quartz sous agitation magnétique (figure 5.2-b). Ce traitement permet de former des sphères de silicium polycristallines [121]. En effet, la fusion des particules initiales (figure 5.2-c) va permettre de modifier leur forme, qui, sous l’effet de la tension de surface de la solution, va devenir sphérique (figure 5.2-d). Ce procédé nous permet d’obtenir des sphères de silicium de 100 à 300 nanomètres de diamètre en grande quantité et à bas coût.

Ces solutions sont alors utilisées pour réaliser des dépôts sur des lames de verre afin de les étudier : la solution doit alors être suffisamment diluée pour que seule des particules uniques et isolées les unes des autres soient observables sur l'échantillon.

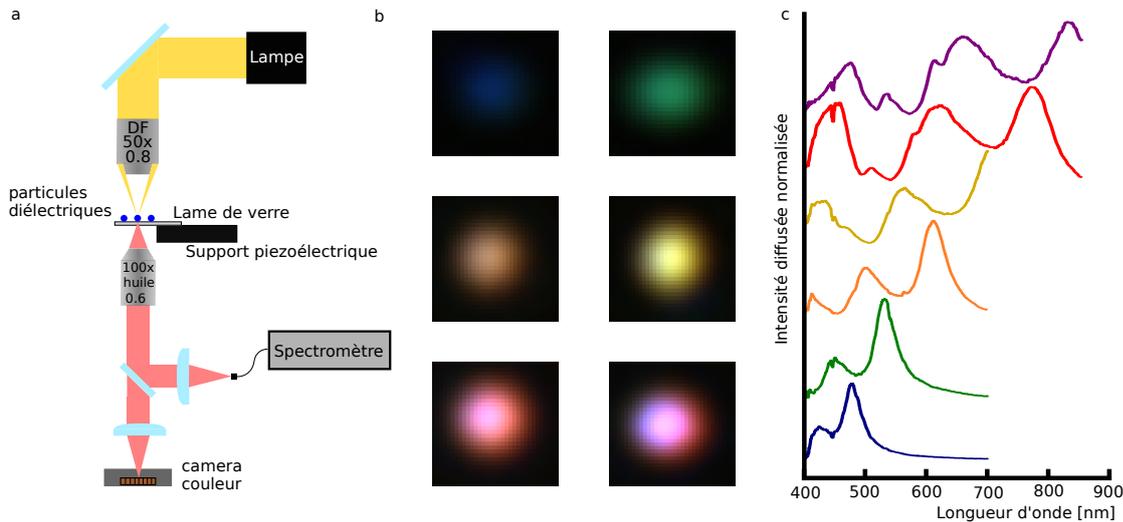


FIGURE 5.3 – Montage de spectroscopie en champ sombre de résonateurs uniques (a), image couleur en champ sombre de particules de silicium de différentes tailles (b) et spectres de diffusion en champ sombre normalisés associés (c) : la couleur de la courbe correspond à la couleur teinte apparente de la particule associé.

Afin de caractériser les résonances de ces particules, j'ai réalisé de la spectroscopie de particules uniques et des comparaisons avec la théorie de diffusion de Mie. Pour cela, j'utilise un objectif spécifique champ sombre (Nikon 50x, ON=0.8, objectif utilisé comme un condenseur champ sombre avec une ouverture numérique supérieure à 0.8 figure 5.3-a) qui permet un éclairage des particules uniquement aux grands angles par une lampe blanche. L'échantillon est posé sur une platine piézoélectrique elle-même fixée sur la platine micrométrique d'un microscope. Cela permet un positionnement aisé de l'échantillon ainsi qu'un grand contrôle sur le déplacement latéral. Un objectif de collection (Olympus, 100x, ON=0.6, objectif avec une immersion à huile) permet de détecter le signal émis par les particules en assurant un maximum de collection en transmission tout en rejetant l'excitation incidente. Le signal peut alors être mesuré par une caméra couleur, positionnée sur une première sortie du microscope, permettant de visualiser la position de toutes les particules et de repérer leur couleur apparente (figure 5.3-b). Sur la deuxième sortie du microscope, une fibre optique est positionnée et reliée à un spectro-

mètre (Horiba, réseau de 150 traits par millimètre). La fibre optique possède un diamètre de 50  $\mu\text{m}$ , ce qui permet de ne collecter que le signal d'une zone égale à la limite de diffraction : cette configuration autorise ainsi la sélection d'une particule unique pour en mesurer son spectre (figure 5.3-c, les couleurs des spectres correspondent aux couleurs apparentes des particules). Pour les spectres de diffusion en champ sombre le temps d'intégration du détecteur du spectromètre est fixé à  $T_L=10$  secondes.

La visualisation sur la caméra couleur me permet de sélectionner la particule de silicium d'intérêt en fonction de sa couleur apparente et de la positionner avec précision dans la zone conjuguée à la face d'entrée de la fibre optique. Le signal est alors détecté par le spectromètre afin d'observer les résonances. On peut observer la présence de résonances bien définies qui se décalent vers le rouge avec l'évolution de la couleur apparente. Ces résonances sont bien attendues par la théorie de Mie avec notamment la présence de la résonance de dipôle magnétique correspondant à la résonance de plus grande longueur d'onde pour chaque spectre. Pour les trois premiers cas (bleue, verte et orange), cette résonance est la plus intense et correspond à la visualisation de la couleur apparente : à 490 nm pour la bleue, 550 pour la verte et 620 pour l'orange. Pour les particules jaune, rouge et rose, elle se trouve dans l'infrarouge et n'est pas détectée par notre caméra : on observe cependant la présence de nombreuses autres résonances à plus faible longueur d'onde. La particule jaune possède sa seconde résonance à 590 nm correspondant à sa couleur apparente jaune, de même que pour la rouge à 650 nm. La combinaison des résonances rouges et bleues observées pour la particule violette est alors en accord avec l'observation de sa teinte apparente. On peut également remarquer que dans ce spectre, les résonances 3 et 4 (dans le sens décroissant des longueurs d'onde) semblent être plus fines que les deux premières : cette observation est cohérente avec la prédiction de résonance des quadrupoles magnétique puis électrique dans la théorie de Mie dont les facteurs de qualité sont plus grands que pour les résonances dipolaires.

Afin d'identifier le type des résonances observées, je vais comparer ces spectres expérimentaux à la théorie de Mie. Pour cela j'utilise une simulation sur Matlab (MNPBEM17, [122]) qui permet de définir une particule, par exemple de silicium (indice  $n$ ), dans de l'air (indice  $n_0$ ) en fonction d'un seul paramètre, le diamètre  $\Phi$  de la particule. Avec ces informations et la simulation, les valeurs des coefficients  $a_n$  et  $b_n$  en fonction du degré de l'harmonique sphérique  $n$  (équation 1.44 du chapitre d'introduction) pour chaque longueur d'onde

sont calculées. Cette simulation repose sur le calcul des fonctions de Bessel sphérique d'ordre 1 et 2 (équation 1.11) dans chaque milieu. Finalement, avec la simulation il est possible de calculer la section efficace de diffusion ( $\sigma_{sca}$ ) associée à l'ensemble des harmoniques sphériques pour toutes les longueurs d'onde d'intérêt :

$$\sigma_{sca}(\lambda) = \sum_n \frac{2\pi}{k^2} (2n + 1) (|a_n(\lambda)|^2 + |b_n(\lambda)|^2) \quad (5.1)$$

Ainsi, pour chaque spectre de particule obtenue, il est possible d'ajuster le seul paramètre  $\Phi$  afin de faire correspondre la première résonance, c'est à dire la résonance dipolaire magnétique.

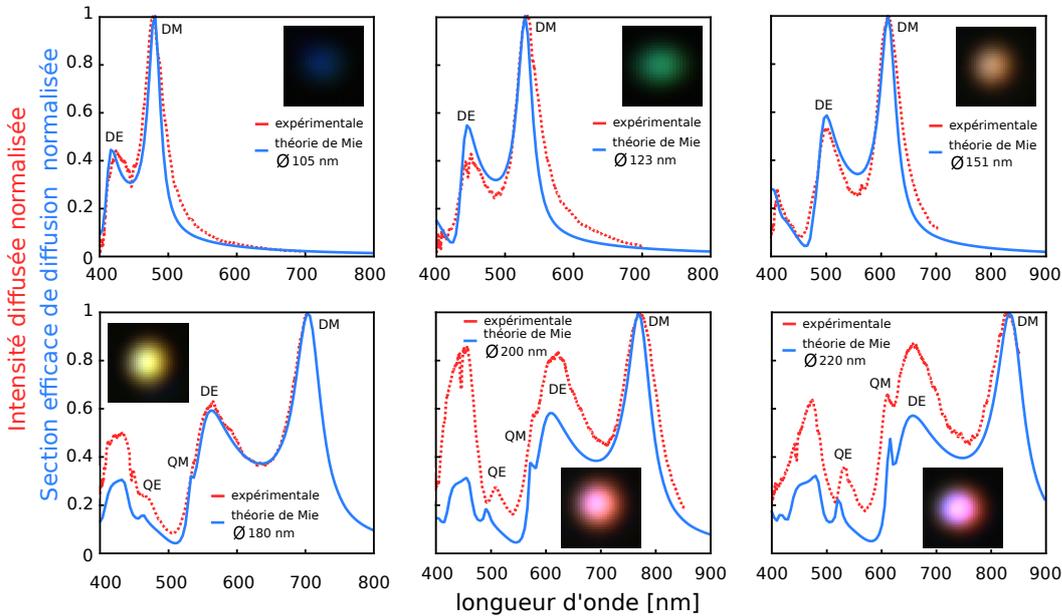


FIGURE 5.4 – Comparaison du spectre diffusé normalisé (en rouge) à la section efficace de diffusion normalisée calculée par la théorie de Mie (en bleu) pour 6 exemples de particules de silicium. En insert se trouve une image champ sombre de la particule considérée. La légende indique le diamètre utilisé dans le calcul de Mie pour obtenir un accord qualitatif entre le spectre expérimental et le calcul. Paramètres :  $T_L = 10s$ .

La figure 5.4 présente 6 cas de comparaison de l'intensité diffusée en champ sombre normalisée (en rouge) à la section efficace de diffusion (en bleu) en fonction de la longueur d'onde. L'insert permet de visualiser la couleur apparente de la particule étudiée en champ sombre et la légende indique le diamètre utilisé dans la simulation de Mie pour faire correspondre les données expérimentales. Les calculs de la théorie de Mie ont été réalisés avec des valeurs tabulées pour l'indice de réfraction du silicium cristallin [123] tandis

que l'environnement a été considéré comme de l'air ( $n_0=1$ ). On observe que la couleur apparente est en accord avec les résonances observées dans le visible (la caméra n'est pas sensible à l'infrarouge), mais surtout une très bonne corrélation entre les mesures expérimentales et la simulation de Mie. Pour les trois premières particules (bleue, verte et orange), on retrouve parfaitement la résonance des dipôles magnétique (DM, plus grande longueur d'onde) et électrique (DE), correspondant à des particules sphériques de rayons 105, 123 et 151 nanomètres respectivement.

Lorsque le rayon de la particule étudiée augmente, on voit l'apparition des résonances quadripolaires magnétique (QM) puis électrique (QE), notamment sur les deux dernières particules (rouge et rose) : à 575 et 511 nm pour la rouge puis 610 et 530 nm pour la rose, on retrouve bien les pics fins de ces résonances correspondant aux prédictions théoriques pour des particules de diamètre 200 et 220 nanomètres. Pour ces deux dernières particules, on peut également noter la présence d'une résonance octupolaire magnétique toujours prévue par la théorie de Mie à 450 nm.

Cette comparaison entre l'expérience et la théorie doit cependant être nuancée : en effet dans le cas expérimental les particules sont déposées sur une lamelle de verre et peuvent présenter une fine couche d'oxydation à leur surface. Cette interface et la variation du diamètre effectif à cause de l'oxyde ne sont pas pris en compte dans la simulation numérique. Il est donc possible d'affiner encore cette comparaison, mais la très forte corrélation entre l'expérience et la théorie déjà observée nous permet d'affirmer que les particules de silicium obtenues par notre procédé de fabrication sont sphériques et polycristallines, et qu'elles représentent un premier exemple de résonateurs de Mie. Les résonances ainsi observées offrent une base pour la conception de matériaux diffusants et résonants afin de contrôler spectralement la lumière. En effet, sur les particules de plus grand diamètre (supérieur à 200 nanomètres), on peut observer la présence d'une résonance à 810 nm correspondant à notre laser femtoseconde ce qui permet une excitation non linéaire très efficace de ces particules. D'autres résonances à 400 nm ou dans le visible vont alors peut-être nous permettre d'exalter des processus non linéaires à des longueurs d'onde plus courtes.

La figure 5.5 illustre le passage d'une configuration de mesure de l'intensité diffusée en champ sombre et en transmission à une mesure de l'intensité non linéaire rétro-diffusée en réflexion. La rotation du miroir M et du dichroïque

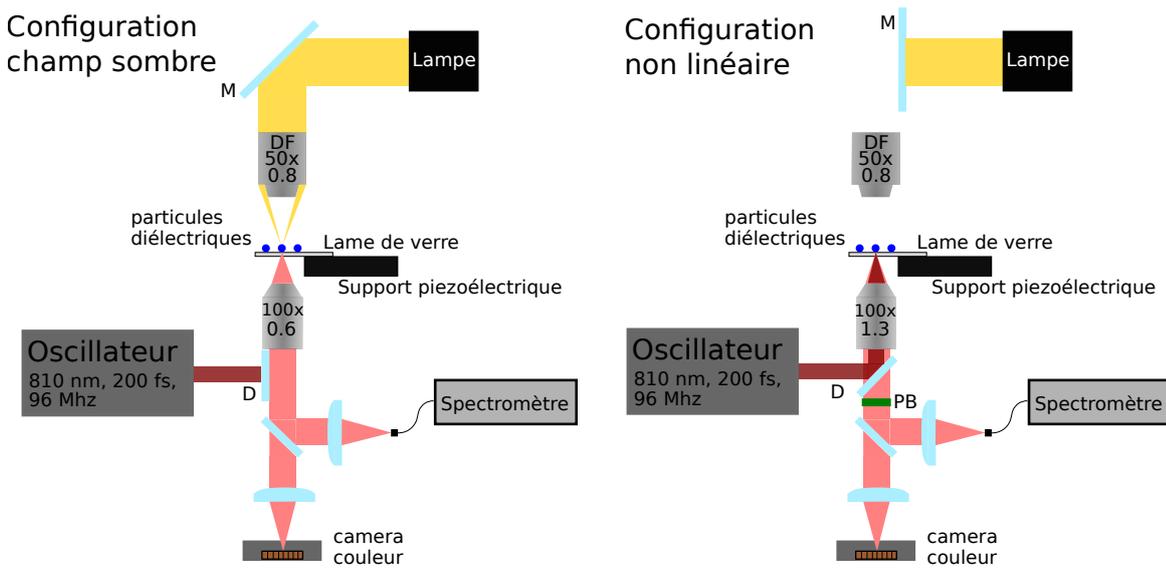


FIGURE 5.5 – Évolution de la configuration de mesure de diffusion en champ sombre à la mesure de la diffusion non linéaire par rotation du miroir M et du dichroïque D puis la mise en place du filtre passe bas PB et du changement d’ouverture numérique de l’objectif.

D permet de changer le mode d’excitation des particules d’une lampe blanche à un laser femtoseconde à 810nm (200 fs, 96 Mhz), permettant une excitation de l’ordre de  $0.1 \text{ J.cm}^{-2}$ . L’ajout d’un filtre passe bas PB et le passage d’une ouverture numérique de 0.6 à 1.3 par l’ouverture d’un diaphragme interne de l’objectif permettent d’exciter et d’observer le signal non linéaire émis par la particule avec un maximum d’efficacité. Ce montage permet donc de mesurer le spectre de diffusion champ sombre et le spectre de diffusion non linéaire d’une même particule de l’échantillon en facilitant la transition et sans doubler les équipements optiques quasiment simultanément. L’objectif est ainsi de réaliser une comparaison des spectres de diffusion champ sombre et non linéaire pour différentes particules de silicium. Le temps d’intégration pour les spectres de rétro-diffusion non linéaire sera noté  $T_{NL}$ .

La figure 5.6 donne une superposition des mesures d’intensité diffusée en champ sombre et d’intensité non linéaire diffusée pour 4 particules de silicium de taille différente ainsi que la taille estimée par la théorie de Mie. Pour les 4 particules, on retrouve un spectre de diffusion en champ sombre avec les résonances des différents multipoles et une comparaison avec la théorie de Mie permet de déterminer le diamètre de chaque particule avec une incertitude de 1 nm. Si pour la particule de 128 nanomètres, le signal non linéaire ne semble présenter qu’un pic de SHG à 405 nm, les trois autres présentent des spectres non linéaires plus complexes en plus du pic de SHG. Pour la

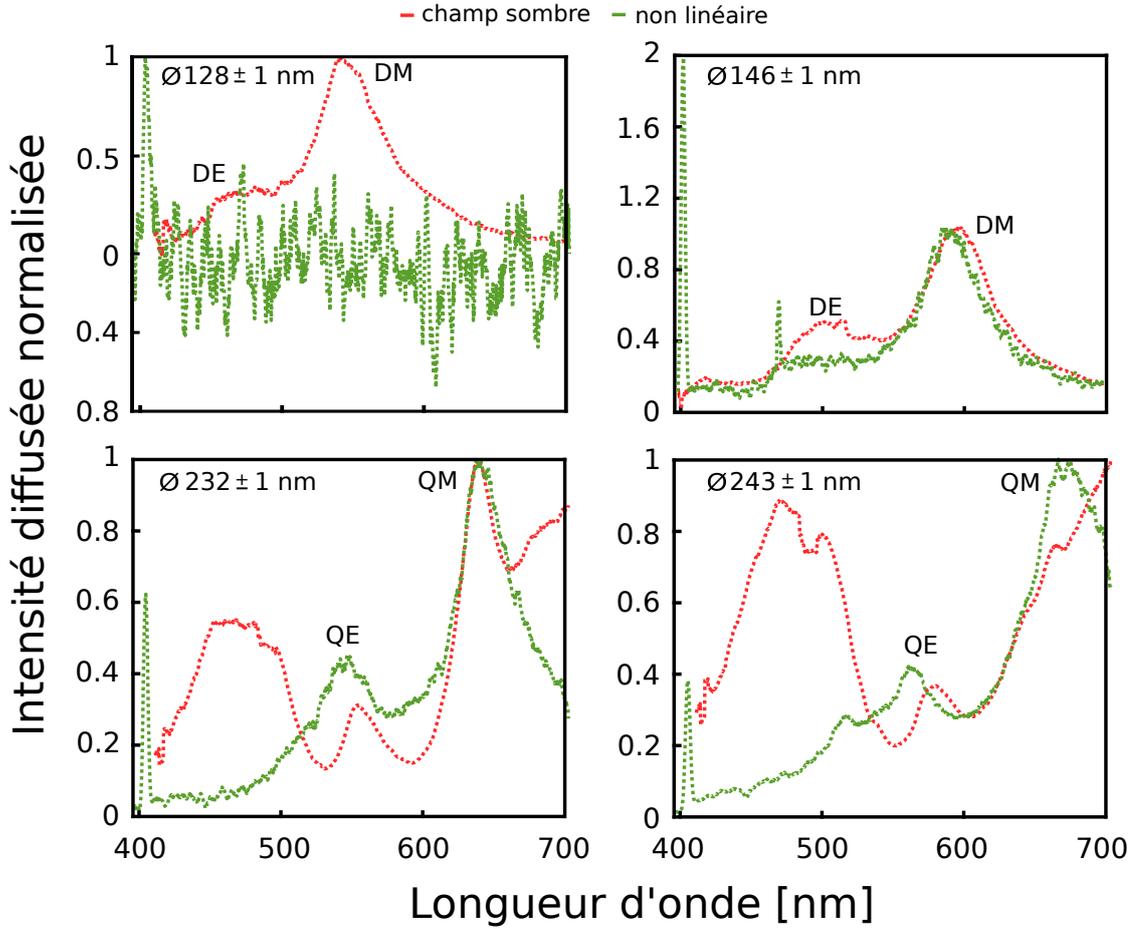


FIGURE 5.6 – Intensité diffusée en champ sombre (rouge) et intensité non linéaire rétro-diffusée (verte) pour 4 particules de silicium de taille différente. Le diamètre donné correspond à celui utilisé pour faire correspondre la simulation de la section efficace de diffusion aux données de diffusion en champ sombre expérimentale. Paramètres :  $T_L = 10s$ ,  $T_{NL} = 60s$  (haut) et  $T_{NL} = 10s$  (bas),  $E = 0.1J.cm^{-2}$ .

particule de 146 nanomètres, on observe une unique autre résonance superposée à la résonance du dipôle magnétique. Enfin, pour les deux particules de 232 et 243 nanomètres, deux résonances non linéaires sont visibles au niveau des résonances des quadropôles magnétiques et électriques respectifs. Ces signaux résonants ont été attribués dans la littérature à de la luminescence indirecte du silicium exaltée par effet Purcell aux longueurs d'onde des résonances de Mie de la particule de silicium [54]. Il pourrait également s'agir d'une luminescence d'électrons chauds similaires au processus identifié pour les particules d'or dans le chapitre 2.

La résonance non linéaire à 405 nm attribuée à la SHG n'est pas surprenante pour nos sphères, même si le silicium a un  $\chi^{(2)}$  nul : en effet, la centrosymétrie est brisée aux nombreux interfaces de ces sphères polycristallines, ce qui permet la génération de SHG [86].

Dans la suite, nous allons nous intéresser davantage aux particules dont le diamètre dépasse 200 nm. En effet, le temps d'intégration nécessaire pour observer le signal non linéaire ( $T_{NL}$ ) pour les particules de plus petit diamètre (celle de 128 et 146 nm figure 5.6) est 6 fois plus important que pour les autres particules. Cette différence provient d'une excitation résonante du laser à 810 nm pour les particules de diamètre de l'ordre de 200 nm, correspondant à des particules dont la résonance du dipôle magnétique se situe également autour de 810 nm. En étudiant davantage ces particules de silicium de plus gros diamètre, on observe une absence systématique d'une résonance non linéaire au niveau de la résonance du dipôle électrique. À l'inverse, on observe une très bonne corrélation entre les positions des résonances non linéaires et celles des quadripôles magnétique et électrique.

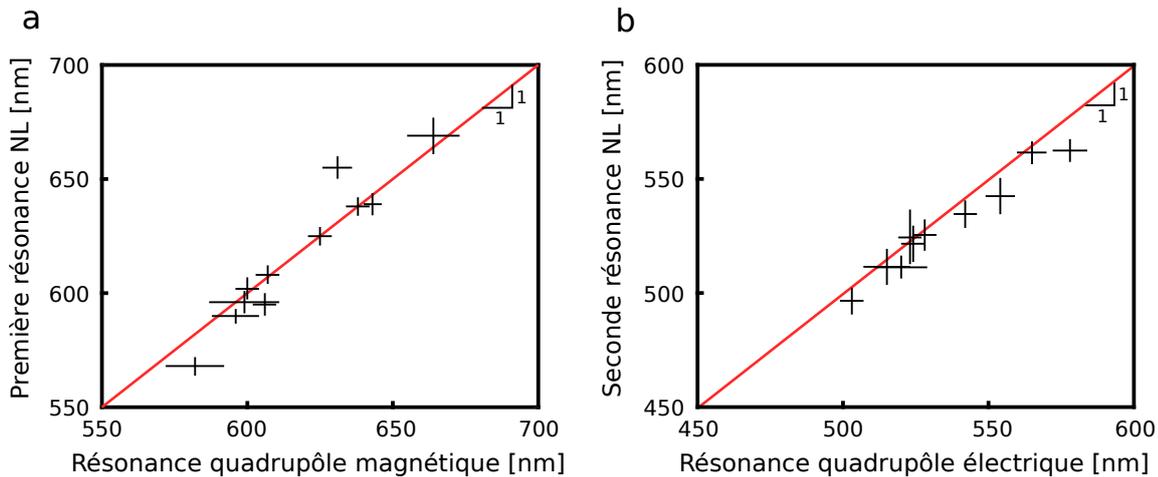


FIGURE 5.7 – Correspondance entre la résonance non linéaire de plus grande longueur d'onde (respectivement petite) en fonction de la résonance du quadripôle magnétique (respectivement électrique) (a) (respectivement (b)). La droite correspond à une pente de 1.

Afin de vérifier la correspondance entre résonance non linéaire et les résonances quadripôlaires, j'ai réalisé les spectres de diffusion en champ sombre et non linéaire de 11 particules de silicium ayant des rayons proches de 200 nanomètres afin d'avoir une excitation résonante. En traçant la longueur d'onde de la résonance non linéaire de plus grande (respectivement plus petite) longueur d'onde en fonction de celle de la résonance quadripôlaire magnétique (respectivement électrique) sur la figure 5.7-a (respectivement 5.7-b), on observe une excellente corrélation. Sur la gamme de particules utilisées, les résonances non-linéaires sont donc bien associées aux résonances de Mie des particules de silicium associées, exceptée pour la résonance du dipôle électrique.

Pour des raisons de stabilité thermique, je n'ai pas pu mesurer la dépendance du signal non linéaire avec la puissance d'excitation, mais cette dernière est bien supérieure à la non-linéarité de 2 du pic de SHG. Une précédente étude explique la présence de ce signal par une luminescence non linéaire [54]. Les auteurs ont mesuré une non linéarité de 3, ce qui pourrait correspondre à de la luminescence non linéaire d'ordre 3, et qui est compatible avec nos propres observations. Par ailleurs, les auteurs ont étudié l'exaltation du champ dans le volume des particules de silicium de taille comparable pour les différentes résonances de Mie : si cette exaltation est très importante pour les résonances dipolaire ou quadripolaire magnétique elle est beaucoup plus faible pour la résonance dipolaire électrique. Cette différence d'exaltation du champ dans la particule, déjà évoquée dans la figure 1.16 du chapitre d'introduction, peut expliquer l'absence de résonance non linéaire à la longueur d'onde de la résonance dipolaire électrique. Par ailleurs, l'absence de résonance autre que la SHG pour la particule de 128 nanomètres peut s'expliquer par une excitation non résonante : en effet l'excitation à 810 nm ne sera résonante que pour des particules de diamètre plus élevé, favorisant l'absorption non linéaire.

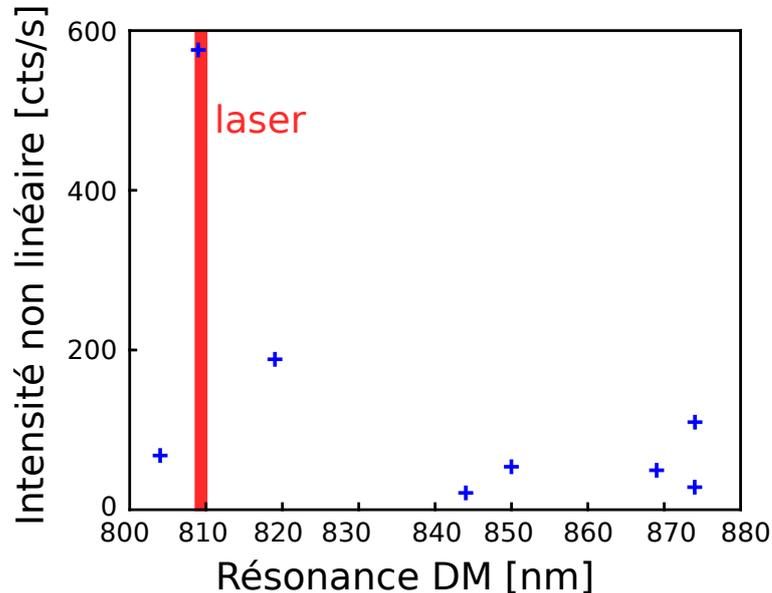


FIGURE 5.8 – Évolution de l'intensité de la première résonance de l'émission non linéaire en fonction de la longueur d'onde de la résonance du dipôle magnétique, pour des particules sphériques de silicium de différents rayons et pour une excitation laser à 810 nm.

En mesurant l'intensité de la première résonance non linéaire en fonction de la longueur d'onde de la résonance du dipôle magnétique sous une excitation de 810 nm (figure 5.8), on peut observer que l'intensité de la réponse non linéaire augmente fortement lorsque cette résonance coïncide avec l'excita-

tion laser. Cela confirme l'intérêt d'une excitation résonante pour augmenter l'interaction lumière-matière par la particule.

Ces résultats montrent qu'avec un choix adapté du rayon des particules sphériques de silicium, il est possible d'exciter avec une impulsion femtoseconde et obtenir des résonances de l'intensité non linéaire diffusée contrôlables par la taille des particules.

Nous venons de voir que des résonateurs de Mie en silicium montrent des propriétés optiques très intéressantes comme briques de base de matériaux désordonnés, résonants et non linéaires. En effet, notre méthode de fabrication permet d'obtenir des particules sphériques de silicium entre 100 et 300 nanomètres, résonantes dans le visible, qu'il est possible d'assembler dans des structures 3D diffusantes. Choisi pour son indice optique parmi les plus élevés dans le domaine visible et proche infrarouge, lui conférant ces résonances de Mie, il possède une des plus grandes susceptibilités non linéaires d'ordre 3 indispensable pour envisager des interactions lumière matière, comme une absorption multiphotonique comme présentée précédemment, où du mélange à 4 ondes que l'on pourrait optimiser (mais non observé pour le moment). Cette interaction non linéaire permet d'observer des résonances dans le signal non-linéaire diffusée suite à une excitation à 810 nm de particules de silicium. Les processus non-linéaires étant sensibles à la phase incidente, on peut alors imaginer un contrôle spectral de ce signal non linéaire par un façonnage du front d'onde incident : en contrôlant la phase ou la polarisation des vecteurs  $\vec{k}$  incidents, il serait possible de favoriser la génération d'un signal non linéaire (comme l'auto-modulation de phase ou le mélange à quatre ondes) à une longueur d'onde préférentielle.

Le silicium, par sa centrosymétrie, ne présente pas de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 dans le volume du matériau. Le signal SHG observé ne provient donc pas d'une conversion non-linéaire dans le volume, mais d'une conversion surfacique, lorsque la centrosymétrie est brisée. Dans la même gamme de longueur d'onde, il existe cependant un autre diélectrique présentant un très fort indice optique mais également une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 non nulle : le phosphore de gallium, ou GaP. Comme annoncé dans l'introduction, ce diélectrique représente également un très bon candidat et nous avons donc cherché à fabriquer des résonateurs de Mie à grandes échelles avec ce matériau.

## 5.2 Résonateurs de Mie en GaP

Le phosphure de gallium, GaP, possède un indice optique de 3.2 sur la gamme visible et sa susceptibilité non linéaire quadratique est respectivement 10 et 6.4 fois plus grande que celle de KTP ou LiNbO<sub>3</sub> [124]. L'indice du GaP était plus faible que le Si il faudrait des particules légèrement plus grosses pour obtenir des résonances de Mie dans le visible.

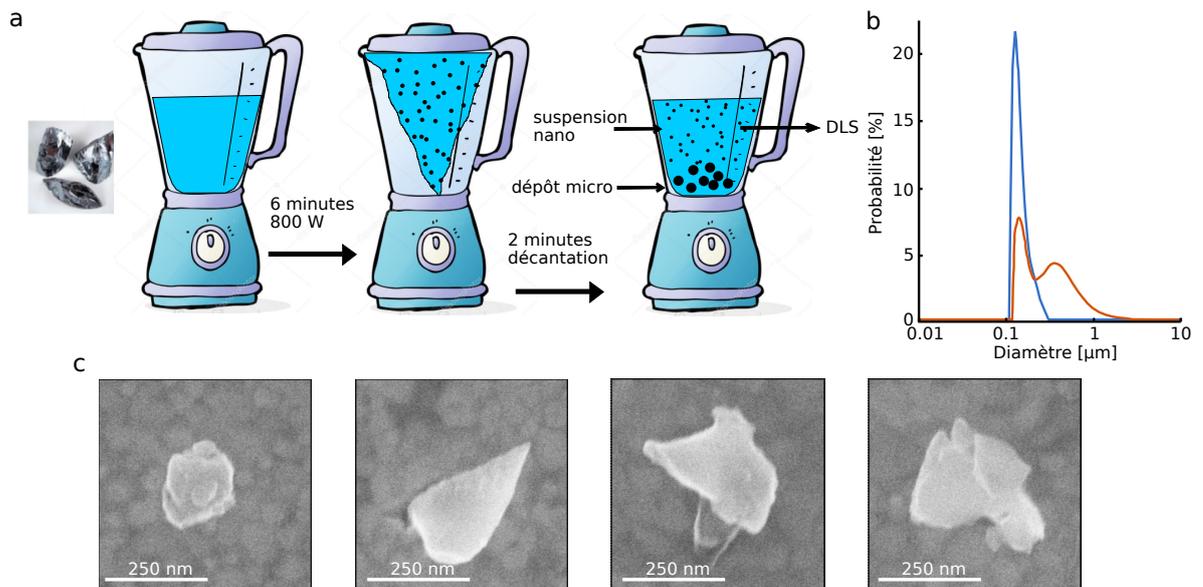


FIGURE 5.9 – Des morceaux de GaP sont broyés au blender (800 W) pendant 6 minutes, puis une décantation de 2 min permet d'éliminer les morceaux de tailles micrométriques (a). La partie surnageante est caractérisée par DLS (b) juste après la décantation (orange) et après une nuit entière de décantation supplémentaire (bleu). Exemples typiques d'image MEB de particules de GaP.

Pour fabriquer des résonateurs de Mie en GaP, des morceaux de GaP macroscopiques sont broyés au blender (800 W pendant deux cycles de 3 minutes), comme proposé récemment pour du silicium [120]. Après ce broyage, une première décantation permet de séparer les particules microscopiques d'un surnageant contenant une solution colloïdale de particules de GaP (figure 5.9-a). Une seconde décantation de 12 heures permet d'obtenir une nouvelle séparation des particules : d'une solution contenant une double distribution en mesure DLS (courbe orange figure 5.9-b), on obtient une solution avec une distribution unique de particules de 100 à 250 nanomètres de diamètres (courbe bleue). On peut déjà noter ici que la DLS donne des diamètres de particules qui ne dépassent pas 250 nm : les résonances sur ces particules de GaP ne pourront alors pas être d'aussi grande longueur d'onde que celle ob-

tenue avec nos particules de Si. Par ailleurs, la température de fusion du GaP étant supérieur à la température de dissociation du GaP (avec sublimation du phosphore), il n'est pas possible de réaliser un traitement thermique à l'aide d'un laser : c'est ici une des limites de cette méthode de fabrication qui ne permet pas d'obtenir des sphères parfaites. Les particules de GaP obtenues ne sont donc pas sphériques comme le montre les images MEB (5.9-c) : la forme des particules est anisotrope avec la présence de pointes, ce qui peut affecter les propriétés optiques.

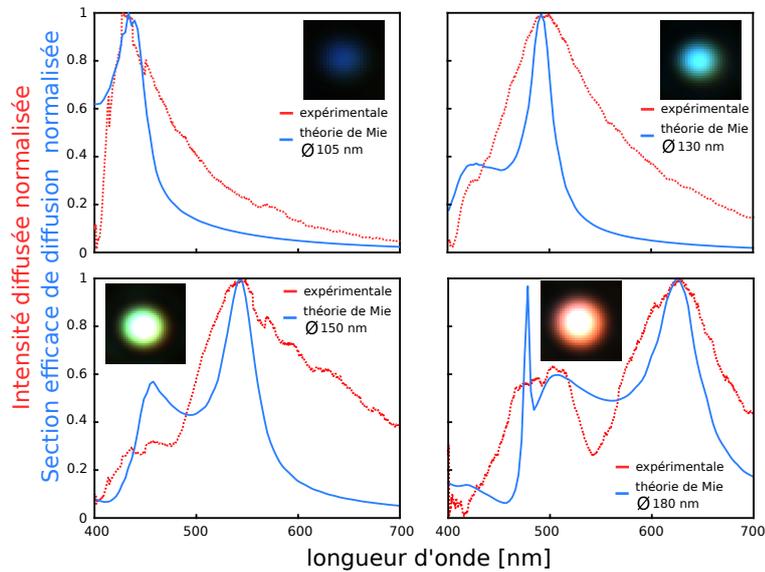


FIGURE 5.10 – Comparaison des spectres de l'intensité diffusée en champ sombre mesurée expérimentalement (en rouge) et de la simulation par la théorie de Mie de la section efficace de diffusion (en bleu) pour 4 particules de GaP différentes. En insert sont données les images couleurs en champ sombre de chaque particule ainsi que le diamètre utilisé dans la simulation pour faire correspondre les résonances. Paramètres :  $T_L = 10s$ .

Afin de caractériser ce résonateur et valider la méthode de fabrication, j'ai réalisé des spectres de diffusion en champ sombre. La figure 5.10 rassemble la comparaison du spectre de diffusion en champ sombre (rouge) avec la section efficace de diffusion simulée par la théorie de Mie (bleu), indice de réfraction du GaP repris de la littérature [125], pour 4 particules isolées. Comme pour le silicium, une image couleur en champ sombre de la particule étudiée est montrée en insert ainsi que le diamètre utilisé pour la simulation. On peut observer une bonne correspondance pour le positionnement des résonances dipôlares entre l'expérience et la simulation, mais la résonance observée expérimentalement est beaucoup plus large que celle prédite. On peut également observer le coude créé par la résonance dipolaire électrique qui correspond également à

la position de la prédiction théorique, avec toujours un facteur de qualité plus faible, mais il est par contre impossible d'observer la résonance quadripolaire magnétique. L'élargissement des résonances peut expliquer pourquoi il est difficile d'observer cette résonance quadrupolaire pour la particule de plus grand diamètre (bas à droite), qui est confondue avec la résonance dipolaire électrique. Ces facteurs de qualité expérimentaux plus faibles que les valeurs théoriques, observés pour les résonances de particules obtenues par broyage au blender, ont également été observés pour du silicium dans la littérature [120]. Cela montre tout l'intérêt de la technique de traitement laser utilisée ci-dessus pour le silicium.

Ces spectres montrent également qu'il existe moins de particules présentant une résonance à 810 nm : comme anticipé dans la mesure de DLS, il n'y a pas de particules suffisamment grosses pour pouvoir observer de telles résonances infrarouges. La méthode de fabrication va devoir être ajustée pour obtenir des particules permettant une excitation résonante avec notre laser femtoseconde. Si des résonances sont bien visibles, garantissant que la méthode de fabrication permet d'obtenir des résonateurs de Mie dans le visible, l'absence de traitement thermique pour arrondir les particules se fait ressentir : l'anisotropie et les défauts de surfaces empêchent d'obtenir les facteurs de qualité prévus par la théorie. Cette méthode pour fabriquer des résonateurs de Mie diélectrique peut donc s'adapter à de nombreux diélectriques sans avoir recours à des processus lithographiques ou chimiques, mais s'adapte mieux aux mono-éléments comme le silicium (ou le germanium, données préliminaires non présentées ici).

En mesurant le spectre de diffusion non-linéaire pour des particules de GaP de différents rayons, on constate la présence d'un unique pic à 405 nm correspondant à la SHG : même en augmentant la puissance incidente et le temps d'intégration aucun autre signal non linéaire n'était détectable. La figure 5.11 montre un exemple typique de spectre de diffusion non-linéaire obtenu pour une particule de GaP (courbe mauve) dont la résonance du dipôle magnétique était mesurée expérimentalement à 630 nm. Un spectre de diffusion non-linéaire d'une particule de Si (courbe verte) dont la résonance du dipôle magnétique est semblable (600 nm) est également présenté pour comparaison (l'intensité non linéaire diffusée est mesurée dans les mêmes conditions expérimentales). On observe que l'intensité émise par la particule de Si est globalement  $10^5$  fois moins intense que celle émise par la particule de GaP :

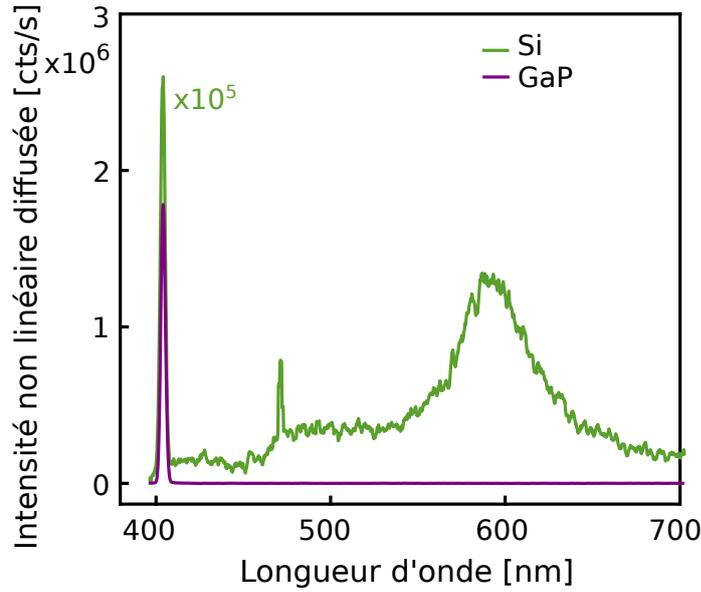


FIGURE 5.11 – Intensité non linéaire diffusée par une particule de Si (vert) et de GaP (mauve) dont la résonance dipolaire magnétique est respectivement 600 et 630 nm. Paramètres :  $T = 10s$ ,  $E = 1.2J.cm^{-2}$ .

cette différence souligne la très forte prédisposition du GaP pour les interactions non-linéaire d'ordre 2, en accord avec un très fort  $\chi^{(2)}$  volumique. Dans notre expérience, l'absence de signal de luminescence non linéaire peut s'expliquer par une excitation non résonante car les particules de GaP ne sont pas assez grosses comme évoqué précédemment.

La différence permet cependant de montrer que les diélectriques ne sont pas interchangeables mais peuvent être optimisés pour l'application recherchée. Si le GaP ne permet pas d'avoir des résonances de Mie avec un facteur de qualité aussi grand que le silicium, il permet de produire à grande échelle des diffuseurs résonants de forte susceptibilité non linéaire quadratique. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour la production de méta-matériaux désordonnés non linéaires, en particulier pour l'optimisation de la génération d'harmonique élevée ou le contrôle spectral de la fluorescence paramétrique.

Ces travaux préliminaires démontrent l'efficacité d'une technique de fabrication de résonateurs de Mie adaptable à de nombreux matériaux diélectriques sans utiliser de lourds processus physico-chimiques. L'étude des spectres en champ sombre et de la diffusion non linéaire par un laser femtoseconde à 810 nm permet d'observer des résonances dans le domaine visible, notamment pour des particules de silicium. L'aspect diffusant de ces résonateurs permet d'obtenir un contrôle spatial de la lumière lorsque les particules sont associées

en couches épaisses.

Ces briques de base, produites en grande échelle, permettent donc d'envisager de développer un matériaux diélectrique désordonné possédant des propriétés de contrôle spatial et spectral. Pour ce faire, nous devons obtenir davantage de résonances non linéaires dans le domaine visible et obtenir suffisamment de degrés de liberté pour contrôler cette réponse non linéaire par un contrôle de front d'onde. Nous allons ainsi nous intéresser à des éléments plus complexes de ces diélectriques : des clusters composés d'un certain nombre de particules de tailles différentes, collées les unes aux autres et qui sont alors susceptibles d'entrer en interaction.

### 5.3 Données préliminaires sur des clusters de résonateurs en silicium

Nous venons de voir que les particules isolées de silicium et de GaP présentent des résonances de Mie dans le spectre de diffusion en champ sombre mais également dans l'émission non linéaire : ces résonances non linéaires proviennent d'une forte exaltation du champ à l'intérieur du volume de la particule pour ces modes de résonance. Les résonances d'une particule unique étant fixées a priori par ses dimensions spatiales, il est difficile d'exercer un contrôle a posteriori : un contrôle en phase ou en polarisation permettrait éventuellement de favoriser l'excitation d'un mode de résonance plutôt qu'un autre.

Afin de pouvoir augmenter le nombre de degrés de liberté, nous envisageons donc de travailler sur des clusters : ces derniers sont constitués d'un certain nombre de résonateurs de Mie en interaction les uns avec les autres. Chacun de ses résonateurs aura ses propres modes de résonances avec l'ajout de modes couplés : en contrôlant la phase des différents vecteurs  $\vec{k}$  d'une impulsion incidente on imagine pouvoir exciter préférentiellement un mode couplé spécifique. En image couleur de champ sombre (insert figure 5.11), ces clusters peuvent apparaître blanc, notamment en cas de saturation de la caméra (gauche), mais laissant apparaître des couleurs sur les bords. D'autres clusters, plus grand, montrent de nombreuses teintes de couleur mais non localisables ni discernables, confirmant la proximité des particules entre elles. Les spectres de l'intensité diffusée permettent d'observer de nombreuses résonances, particulièrement discernables dans l'exemple de gauche. Ces résonances ne correspondent pas à celles prévisibles uniquement par la théorie de Mie, quel que soit le diamètre utilisé : on est donc bien devant un spectre

### 5.3. DONNÉES PRÉLIMINAIRES SUR DES CLUSTERS DE RÉSONATEURS EN SILICIUM

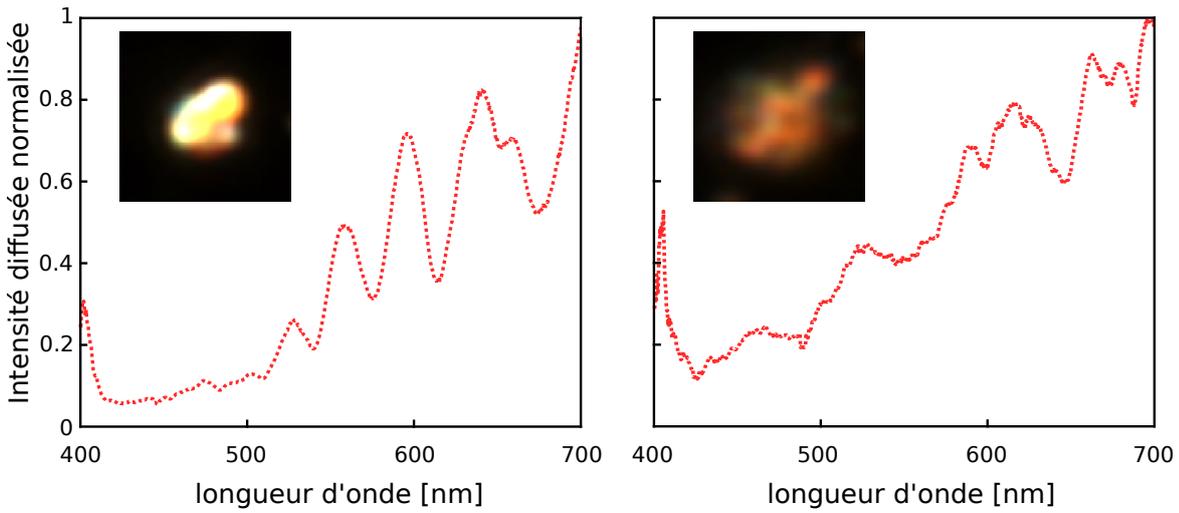


FIGURE 5.12 – Mesure de l’intensité diffusée en champ sombre par deux clusters de silicium, l’image couleur en champ sombre est donnée en insert. Paramètres :  $T_L = 10s$

résultant d’un couplage complexe entre différentes particules d’un même cluster. Ces clusters nous permettent donc d’obtenir un objet 3D présentant un grand nombre de résonances dans le visible, et dont le couplage entre les différents modes de résonances et le champ incident influera sur le spectre d’émission.

Je me suis alors intéressé à l’émission non linéaire des clusters de silicium évoqués précédemment.

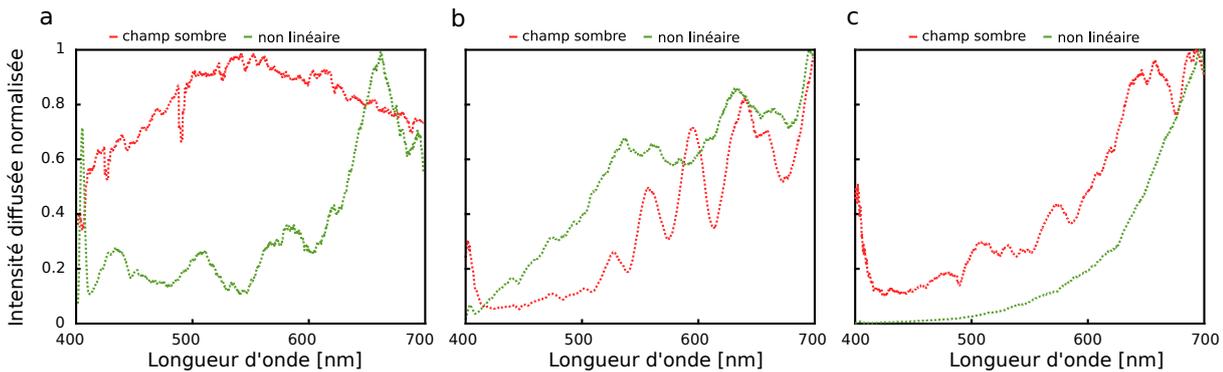


FIGURE 5.13 – Comparaison du signal non-linéaire diffusé (en vert) et de l’intensité diffusée en champ sombre (en rouge) pour 3 exemples de clusters de silicium différents. Paramètres :  $T_L = 10s$ ,  $T_N L = 10s$ ,  $E = 0.1 J.cm^{-2}$

La figure 5.12 présente 3 exemples de spectres en champ sombre associé à un spectre d’émission non-linéaire en utilisant la même configuration et puissance que pour les particules uniques. Les trois clusters sélectionnés sont

représentatifs de ceux existant sur ces premiers échantillons de silicium avec des résonances en champ sombre plus ou moins marquées. On retrouve cette diversité dans les spectres de diffusion non linéaire, certains présentant de nombreuses résonances marquées (à gauche) et d'autre présentant un profil spectral complètement monotone croissant avec la longueur d'onde (droite). Ces résonances non linéaires ne semblent ainsi par forcément liées à des résonances en champ sombre ce qui rend difficile leur observation systématique. Par ailleurs, la nature exacte du signal non-linéaire présentant un spectre parfaitement monotone avec la longueur d'onde reste à étudier. En effet, des effets a priori thermiques sur ces clusters de quelques microns rendent le signal non-linéaire en partie instable et une mesure de non linéarité est difficilement réalisable aujourd'hui. La non-linéarité de ce signal est cependant à minima de 3, tandis que la non-linéarité du signal SHG est 2. Cette émission large bande non linéaire est intimement liée à l'organisation en cluster ou en milieu 3D compacte de particules de silicium.

Les clusters de résonateurs en silicium présentent donc de nouvelles résonances dans le visible en champ sombre grâce à des modes couplés : l'augmentation du facteur de Purcell associé semble également influencer l'émission non linéaire. Les nouveaux degrés de liberté de ces systèmes complexes, contrairement aux particules uniques, vont alors peut-être permettre un contrôle de l'exaltation d'un mode de résonances spécifique.

### 5.3. DONNÉES PRÉLIMINAIRES SUR DES CLUSTERS DE RÉSONATEURS EN SILICIUM

---

## Chapitre 6

### Conclusion et perspectives

L'interaction entre la lumière et la matière est responsable d'une propagation très complexe de la lumière dans des matériaux désordonnés et diffusants. Si, en première approche, ce désordre peut paraître comme un handicap, il autorise en fait de nouvelles méthodes pour contrôler la propagation de la lumière. C'est dans une recherche d'exaltation de l'interaction entre la lumière et la matière que mon projet de thèse a débuté sur l'étude de surface d'or à la percolation. L'objectif est d'être capable de contrôler spatialement le champ local sur une telle surface grâce à un contrôle de front d'onde en champ lointain. Synonyme de très fortes interactions entre lumière et matière, les exaltations locales du champ EM sur une surface plasmonique d'or comme la nôtre peuvent être détectées en champ lointain par une forte émission de luminescence non linéaire (NPL). En combinant cette technique de détection à un montage optique permettant de contrôler spatialement la phase d'une impulsion femtoseconde incidente sur une surface d'or désordonnée, j'ai montré qu'il était possible d'optimiser l'émission de NPL à une position choisie. Cette optimisation passe par un algorithme génétique qui permet d'optimiser la phase incidente en fonction du signal NPL mesuré.

La physique expérimentale étant toujours confrontée à un plus grand réalisme que la théorie, il a fallu effectuer un grand nombre d'expérience de références pour déterminer l'origine de cette optimisation. L'ouverture numérique limitée et les aberrations optiques inévitables empêchent effectivement d'avoir une intensité incidente parfaitement homogène sur l'ensemble de la surface d'or. En utilisant un film homogène de fluorescéine émettant un signal non linéaire comparable à celui de la surface d'or mais ne possédant pas de résonances locales du champ, j'ai pu montrer que les exaltations de la NPL observées ne provenaient qu'en faible proportion des fluctuations incidentes. La combinaison d'une méthode de contrôle du front d'onde avec une surface d'or désordonnée permet ainsi d'optimiser l'émission de NPL en n'importe

---

quelle position de la surface. Ces optimisations donnent naissance à des spots de NPL optimisée, dont la taille est limitée par la diffraction. Par ailleurs j'ai pu mesurer qu'un déplacement de quelques centaines de nanomètres de l'échantillon suffit à faire disparaître l'optimisation pour un masque de phase donné. Il existe ainsi une forte interaction entre le masque de phase et la configuration spatiale de l'échantillon.

Ces différents indices associés au lien entre la NPL et les plasmons de surface localisés permettent de supposer que notre technique de contrôle du front d'onde en champ lointain permet de contrôler spatialement l'exaltation du champ local. En augmentant la taille de la zone de l'échantillon contrôlée en phase, on peut observer une augmentation du facteur d'exaltation du signal NPL. Cette observation est cohérente avec un mécanisme d'optimisation basé sur une interaction constructive de plusieurs modes délocalisés de la surface. En effet, l'émission de NPL est permise grâce à la présence de hotspots, mais l'interférence des différents modes délocalisés au niveau de ce hotspot peut faire varier l'émission de NPL. Dans un cas général, cette interaction n'est pas constructive et le signal NPL est directement lié à l'intensité du hotspot. Mais si les modes délocalisés sont mis en phase les uns par rapport aux autres, il est possible d'obtenir une interférence constructive qui autorisera une émission NPL beaucoup plus importante.

En se basant sur ce mécanisme d'optimisation, il devient intéressant de faire varier la fraction surfacique de nos surfaces d'or. En effet il a été montré que les surfaces proches de la percolation possèdent une structure fractale ce qui permet d'obtenir une densité de modes délocalisés plus importantes qu'aux fractions surfacique extrêmes : à faible fraction surfacique, le couplage entre les modes délocalisés est faible (les particules d'or sont isolées les unes des autres), et à forte fraction surfacique, malgré la présence de véritable plasmons propagatifs, les exaltations sont faibles car le champ est moins confiné. Ainsi en faisant varier la fraction surfacique de la surface d'or, on peut observer que l'optimisation est la plus importante autour de la percolation avec un facteur d'exaltation atteignant deux ordres de grandeurs.

Nous avons ensuite développé une technique d'imagerie statistique permettant de visualiser les modes délocalisés et la densité de modes délocalisés sur une surface d'or. Alors que l'émission de NPL par l'or est la résultante de l'interaction entre les modes localisés et délocalisés, en utilisant une excitation aléatoire du masque de phase sur 100 itérations, nous pouvons découpler la contribution de ces deux types de modes. Ces cartes des distributions des deux types de modes permettent de repérer la présence de hotspots non asso-

ciés à une forte densité de modes délocalisés, notamment à très faible fraction surfacique ou l'espacement entre les particules d'or empêche un bon couplage. Surtout, cette technique nous permet de sélectionner les zones présentant à la fois un fort hotspot et une forte densité de modes délocalisés qui sont celles présentant les meilleures optimisations potentielles de la NPL.

Cette nouvelle technique de cartographie indépendante des modes localisés et délocalisés ouvre des perspectives de caractérisation de ces méta-surfaces plasmoniques désordonnées. En particulier, il serait intéressant d'étudier les effets mémoires en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation dans ces systèmes complexes. En effet, si la dépendance des modes localisés à la longueur d'onde et à la polarisation incidente a déjà fait l'objet de recherche [70], les modes délocalisés restent peu étudiés. Leur simulation est difficile sur des échelles suffisamment grandes et de telles études permettraient d'apporter de nouvelles informations sur la nature de ces modes délocalisés en fonction de la morphologie de la méta-surface.

Par ailleurs, en s'aidant de marqueurs optiques (comme par exemple de grosses particules d'or lithographiées ou des billes micrométriques fluorescentes à deux photons), il sera possible de compenser les dérives mécaniques et réaliser une superlocalisation des hotspots optimisés. En utilisant une telle technique, une étude du déplacement sub-lambda de la zone optimisée permettra d'étudier la dépendance de la position du hotspot à la polarisation incidente ou à un changement de phase. Cela permettrait de contrôler, par modulation du front d'onde en champ lointain, la position nanométrique des champs locaux exaltés.

Un dernier axe de recherche serait de caractériser la réponse de la surface d'or en mesurant une matrice semblable aux matrices de transmission des milieux diffusants du premier chapitre. Cette matrice permettrait de relier le masque de phase de l'onde incidente à l'émission du signal NPL en tout point de la surface. Pour cela, la dérive mécanique doit être absolument compensée, et en fonction des résultats de la superlocalisation des hotspots, il pourrait être possible de déplacer le hotspot optimisé sur des échelles inférieures à la limite de diffraction. Cela permettrait de concevoir des méta-surfaces programmables dont le champ proche optique est contrôlable de manière déterministe en champ lointain.

Cette étude sur les surfaces plasmoniques complexes nous a montré qu'il est possible de contrôler les degrés de liberté apportés par le désordre dans

---

un système nanophotonique en utilisant une technique de contrôle de front d'onde en champ lointain. Ce procédé nous a permis d'exalter l'émission d'un signal non linéaire et l'interaction lumière-matière. Mais les pertes induites par ces métaux et l'absence de contrôle spectral nous ont poussé à étudier les briques élémentaires de systèmes diélectriques complexes. En effet, les diélectriques à l'échelle de la centaine de nanomètre présentent des résonances de Mie dans le visible grâce à leur fort indice optique. Ils présentent également de fortes susceptibilités non linéaire associées à une faible absorption, conditions indispensables pour exalter les effets non linéaires dans des matériaux 3D.

Nous avons donc utilisé du silicium pour sa forte susceptibilité non linéaire d'ordre 3 pour fabriquer des particules sphériques, grâce à un traitement thermique laser. Les particules ainsi obtenues présentent toutes les caractéristiques d'un résonateur de Mie avec de nombreuses résonances dans le visible pour des particules avec un rayon compris entre 100 et 300 nanomètres. Les données expérimentales correspondent aux simulations numériques de la théorie de Mie. En utilisant un laser femtoseconde, nous avons ensuite montré qu'il existe également des résonances dans le signal non linéaire diffusé par la particule et que ces résonances correspondent aux résonances du quadrupôle magnétique et électrique de ces particules. La présence de ces résonances non-linéaires est très intéressante car elle ouvre la possibilité à un contrôle spectral par un contrôle du front d'onde incident : dans un agrégat de ces résonateurs, en contrôlant la phase des vecteurs  $\vec{k}$  incident, il peut être possible de contrôler l'excitation d'un mode de résonance non linéaire particulier afin de modifier le spectre non linéaire diffusé. Nous avons alors regardé des clusters de silicium composé d'un certain nombre de particules de silicium couplées les unes avec les autres. La diffusion linéaire présente de nombreuses résonances dans le visible qui ne s'explique que par un couplage entre les différents résonateurs de Mie. La diffusion non linéaire de ces clusters est plus complexe, présentant soit quelques faibles résonances soit un spectre continue et monotone croissant avec la longueur d'onde.

Nous avons également fabriqué des particules de phosphore de gallium (GaP) car ce dernier présente une très forte susceptibilité non linéaire d'ordre 2, contrairement au silicium. Les spectres de diffusion linéaire de ces particules montrent également des résonances de Mie dans le visible même si la comparaison avec la simulation numérique est moins probante due à l'absence de traitement thermique laser pour rendre sphérique les particules. La diffusion non linéaire présente cependant un très fort signal SHG, 5 ordres de gran-

deur plus grand que ce qui est observé sur le silicium, cohérent avec le fort  $\chi^{(2)}$ .

Ces derniers travaux préparatoires montrent l'intérêt de fabriquer de nouveaux métamatériaux désordonnés à l'aide de résonateurs de Mie diélectrique afin d'obtenir un contrôle spatial et spectral des interactions lumière-matières non linéaires comme l'auto-modulation de phase, le mélange à quatre ondes, la génération d'harmonique ou encore la fluorescence paramétrique.

---

# Bibliographie

- [1] D Huang, EA Swanson, CP Lin, JS Schuman, WG Stinson, W Chang, MR Hee, T Flotte, K Gregory, CA Puliafito, and al. et. Optical coherence tomography. *Science*, 254(5035) :1178–1181, 1991.
- [2] I. M. Vellekoop, A. Lagendijk, and A. P. Mosk. Exploiting disorder for perfect focusing. *Nature Photonics*, 4(5) :320–322, May 2010.
- [3] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [4] M. C. W. van Rossum and Th. M. Nieuwenhuizen. Multiple scattering of classical waves : microscopy, mesoscopy, and diffusion. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :313–371, Jan 1999.
- [5] Romain Pierrat, Philipp Ambichl, Sylvain Gigan, Alexander Haber, Rémi Carminati, and Stefan Rotter. Invariance property of wave scattering through disordered media. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(50) :17765–17770, 2014.
- [6] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 2013.
- [7] Ntziachristo V. Going deeper than microscopy : the optical imaging frontier in biology. *Nat Method*, 7 :603–314, 2010.
- [8] Joseph W. Goodman. *Speckle Phenomena in Optics*. Roberts and Company Publishers, 2007.
- [9] J. Goodman. *Speckle Phenomena in Optics*. Roberts and Company, 2007.
- [10] I. M. Vellekoop and A. P. Mosk. Focusing coherent light through opaque strongly scattering media. *Opt. Lett.*, 32(16) :2309–2311, Aug 2007.
- [11] A. Mosk and et al. Controlling waves in space and time for imaging and focusing in complex media. *Nature Photon*, 6 :283–292, 2012.
- [12] Ivo M. Vellekoop. Feedback-based wavefront shaping. *Opt. Express*, 23(9) :12189–12206, May 2015.

- [13] Stefan Rotter and Sylvain Gigan. Light fields in complex media : Mesoscopic scattering meets wave control. *Rev. Mod. Phys.*, 89 :015005, Mar 2017.
- [14] S. M. Popoff, G. Lerosey, R. Carminati, M. Fink, A. C. Boccara, and S. Gigan. Measuring the transmission matrix in optics : An approach to the study and control of light propagation in disordered media. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :100601, Mar 2010.
- [15] Alexandre Aubry and Arnaud Derode. Random matrix theory applied to acoustic backscattering and imaging in complex media. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :084301, Feb 2009.
- [16] Pier A. Mello, E. Akkermans, and B. Shapiro. Macroscopic approach to correlations in the electronic transmission and reflection from disordered conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :459–462, Jul 1988.
- [17] P. Sebbah, B. Hu, A. Z. Genack, R. Pnini, and B. Shapiro. Spatial-field correlation : The building block of mesoscopic fluctuations. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :123901, Mar 2002.
- [18] A. J. DeMaria, D. A. Stetser, and H. Heynau. Self mode locking of lasers with saturable absorbers. *Appl. Phys. Lett.*, 8 :174, 1966.
- [19] H. A. Haus. Mode-locking of lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(6) :1173–1185, 2000.
- [20] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber, and Béatrice Chatel. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(10) :103001, may 2010.
- [21] Ian A. Walmsley and Christophe Dorrer. Characterization of ultrashort electromagnetic pulses. *Adv. Opt. Photon.*, 1(2) :308–437, Apr 2009.
- [22] Patrick M. Johnson, Arnout Imhof, Boris P. J. Bret, Jaime Gómez Rivas, and Ad Lagendijk. Time-resolved pulse propagation in a strongly scattering material. *Phys. Rev. E*, 68 :016604, Jul 2003.
- [23] A. Z Genack and J. M Drake. Relationship between optical intensity, fluctuations and pulse propagation in random media. *Europhysics Letters (EPL)*, 11(4) :331–336, feb 1990.
- [24] A. Weiner. Focusing through scattering media. *Nature Photon*, 5 :332–334, 2011.
- [25] Fabrice Lemoult, Geoffroy Lerosey, Julien de Rosny, and Mathias Fink. Manipulating spatiotemporal degrees of freedom of waves in random media. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :173902, Oct 2009.

- 
- [26] Nathan Curry, Pierre Bondareff, Mathieu Leclercq, Niek F. van Hulst, Riccardo Sapienza, Sylvain Gigan, and Samuel Grésillon. Direct determination of diffusion properties of random media from speckle contrast. *Opt. Lett.*, 36(17) :3332–3334, Sep 2011.
- [27] Jochen Aulbach, Bergin Gjonaj, Patrick M. Johnson, Allard P. Mosk, and Ad Lagendijk. Control of light transmission through opaque scattering media in space and time. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :103901, Mar 2011.
- [28] O. Katz, E. Small, and Y. et al. Bromberg. Focusing and compression of ultrashort pulses through scattering media. *Nature Photon*, 5 :372–377, 2011.
- [29] Jochen Aulbach, Bergin Gjonaj, Patrick Johnson, and Ad Lagendijk. Spatiotemporal focusing in opaque scattering media by wave front shaping with nonlinear feedback. *Opt. Express*, 20(28) :29237–29251, Dec 2012.
- [30] Jochen Aulbach, Alice Bretagne, Mathias Fink, Mickaël Tanter, and Arnaud Tourin. Optimal spatiotemporal focusing through complex scattering media. *Phys. Rev. E*, 85 :016605, Jan 2012.
- [31] Mickael Mounaix, Hilton B. de Aguiar, and Sylvain Gigan. Temporal recompression through a scattering medium via a broadband transmission matrix. *Optica*, 4(10) :1289–1292, Oct 2017.
- [32] Kuiru Li, Mark I. Stockman, and David J. Bergman. Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :227402, Nov 2003.
- [33] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, Ramachandra R. Dasari, and Michael S. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Phys. Rev. Lett.*, 78 :1667–1670, Mar 1997.
- [34] D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 86(6) :063106, 2005.
- [35] Maxim R. Shcherbakov, Dragomir N. Neshev, Ben Hopkins, Alexander S. Shorokhov, Isabelle Staude, Elizaveta V. Melik-Gaykazyan, Manuel Decker, Alexander A. Ezhov, Andrey E. Miroschnichenko, Igal Brener, Andrey A. Fedyanin, and Yuri S. Kivshar. Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response. *Nano Letters*, 14(11) :6488–6492, 2014. PMID : 25322350.

- [36] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley and Sons, 1983.
- [37] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1) :267–297, 2007. PMID : 17067281.
- [38] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3) :668–677, 2003.
- [39] Kathryn M. Mayer and Jason H. Hafner. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical Reviews*, 111(6) :3828–3857, 2011. PMID : 21648956.
- [40] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [41] Andrey B. Evlyukhin, Sergey M. Novikov, Urs Zywietz, René Lyngé Eriksen, Carsten Reinhardt, Sergey I. Bozhevolnyi, and Boris N. Chichkov. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region. *Nano Letters*, 12(7) :3749–3755, 2012. PMID : 22703443.
- [42] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, Dec 1972.
- [43] Jiří Homola. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical Reviews*, 108(2) :462–493, 2008. PMID : 18229953.
- [44] Daria Smirnova and Yuri S. Kivshar. Multipolar nonlinear nanophotonics. *Optica*, 3(11) :1241–1255, Nov 2016.
- [45] 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. *Phys. Rev. B*, 80 :233402, Dec 2009.
- [46] G. Bachelier, J. Butet, I. Russier-Antoine, C. Jonin, E. Benichou, and P.-F. Brevet. Origin of optical second-harmonic generation in spherical gold nanoparticles : Local surface and nonlocal bulk contributions. *Phys. Rev. B*, 82 :235403, Dec 2010.
- [47] Denis G. Baranov, Dmitry A. Zuev, Sergey I. Lepeshov, Oleg V. Kotov, Alexander E. Krasnok, Andrey B. Evlyukhin, and Boris N. Chichkov.

- All-dielectric nanophotonics : the quest for better materials and fabrication techniques. *Optica*, 4(7) :814–825, Jul 2017.
- [48] Alexis Devilez, Xavier Zambrana-Puyalto, Brian Stout, and Nicolas Bonod. Mimicking localized surface plasmons with dielectric particles. *Phys. Rev. B*, 92 :241412, Dec 2015.
- [49] A.I. Kuznetsov, A.E. Miroshnichenko, Y.H. Fu, J. Zhang, and B. Luk'yanchuk. Magnetic light. *Sci. Rep.*, 2, 2012.
- [50] Julien Proust, Frédéric Bedu, Bruno Gallas, Igor Ozerov, and Nicolas Bonod. All-dielectric colored metasurfaces with silicon mie resonators. *ACS Nano*, 10(8) :7761–7767, 2016. PMID : 27458790.
- [51] Alexander E. Krasnok, Andrey E. Miroshnichenko, Pavel A. Belov, and Yuri S. Kivshar. All-dielectric optical nanoantennas. *Opt. Express*, 20(18) :20599–20604, Aug 2012.
- [52] Y. Fu, A. Kuznetsov, A. Miroshnichenko, and al. Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nat Commun*, 4 :1527, 2013.
- [53] A. García-Etxarri, R. Gómez-Medina, L. S. Froufe-Pérez, C. López, L. Chantada, F. Scheffold, J. Aizpurua, M. Nieto-Vesperinas, and J. J. Sáenz. Strong magnetic response of submicron silicon particles in the infrared. *Opt. Express*, 19(6) :4815–4826, Mar 2011.
- [54] C. Zhang, Y. Xu, J. Liu, and al. Lighting up silicon nanoparticles with mie resonances. *Nat Commun*, 9 :2964, 2018.
- [55] J. R. Sambles, G. W. Bradbery, and Fuzi Yang. Optical excitation of surface plasmons : An introduction. *Contemporary Physics*, 32(3) :173–183, 1991.
- [56] Anatoly V Zayats and Igor I Smolyaninov. Near-field photonics : surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 5(4) :S16–S50, jun 2003.
- [57] E. Kretschmann and H. Raether. Notizen : Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23(12) :2135 – 2136, 1968.
- [58] A. Otta. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik*, 216 :398 – 410, 1968.
- [59] Heinz Raether. Surface plasmons on gratings. In *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, pages 91–116. Springer, 1988.

- [60] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D. W. Pohl. Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :1889–1892, Aug 1996.
- [61] L. Salomon, G. Bassou, H. Aourag, J. P. Dufour, F. de Fornel, F. Carcenac, and A. V. Zayats. Local excitation of surface plasmon polaritons at discontinuities of a metal film : Theoretical analysis and optical near-field measurements. *Phys. Rev. B*, 65 :125409, Mar 2002.
- [62] F. Pincemin, A. A. Maradudin, A. D. Boardman, and J.-J. Greffet. Scattering of a surface plasmon polariton by a surface defect. *Phys. Rev. B*, 50 :15261–15275, Nov 1994.
- [63] François Pincemin and Jean-Jacques Greffet. Propagation and localization of a surface plasmon polariton on a finite grating. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13(7) :1499–1509, Jul 1996.
- [64] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 81(10) :1762–1764, 2002.
- [65] Alan Champion and Patanjali Kambhampati. Surface-enhanced raman scattering. *Chem. Soc. Rev.*, 27 :241–250, 1998.
- [66] Emmanuel Fort and Samuel Grésillon. Surface enhanced fluorescence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(1) :013001, dec 2007.
- [67] Michael R. Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B*, 68 :115433, Sep 2003.
- [68] C. Anceau, S. Brasselet, J. Zyss, and P. Gadenne. Local second-harmonic generation enhancement on gold nanostructures probed by two-photon microscopy. *Opt. Lett.*, 28(9) :713–715, May 2003.
- [69] S. Grésillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. Experimental observation of localized optical excitations in random metal-dielectric films. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4520–4523, May 1999.
- [70] S. Ducourtieux, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, W. D. Bragg, K. Banerjee, V. P. Safonov, V. P. Drachev, Z. C. Ying, A. K. Sarychev, and Vladimir M. Shalaev. Near-field optical studies of semicontinuous metal films. *Phys. Rev. B*, 64 :165403, Sep 2001.

- 
- [71] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, L. Douillard, and J.-J. Greffet. Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy. *Phys. Rev. B*, 85 :045438, Jan 2012.
- [72] Mark I. Stockman, Sergey V. Faleev, and David J. Bergman. Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems : Can one state have both characteristics? *Phys. Rev. Lett.*, 87 :167401, Sep 2001.
- [73] K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, X. Zhang, and H. Cao. Coexistence of localized and delocalized surface plasmon modes in percolating metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :206103, Nov 2006.
- [74] V. Krachmalnicoff, E. Castanié, Y. De Wilde, and R. Carminati. Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :183901, Oct 2010.
- [75] Pierre Bondareff, Giorgio Volpe, Sylvain Gigan, and Samuel Gresillon. Probing extended modes on disordered plasmonic networks by wavefront shaping. *ACS Photonics*, 2(12) :1658–1662, 2015.
- [76] Giorgio Volpe, Sudhir Cherukulappurath, Roser Juanola Parramon, Gabriel Molina-Terriza, and Romain Quidant. Controlling the optical near field of nanoantennas with spatial phase-shaped beams. *Nano Letters*, 9(10) :3608–3611, 2009. PMID : 19639964.
- [77] Alexis Devilez, Brian Stout, and Nicolas Bonod. Mode-balancing far-field control of light localization in nanoantennas. *Phys. Rev. B*, 81 :245128, Jun 2010.
- [78] Martin Aeschlimann, Michael Bauer, Daniela Bayer, Tobias Brixner, F. Javier García de Abajo, Walter Pfeiffer, Martin Rohmer, Christian Spindler, and Felix Steeb. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields. *Nature*, 446(7133) :301–304, Mar 2007.
- [79] Alexis Devilez, Brian Stout, and Nicolas Bonod. Mode-balancing far-field control of light localization in nanoantennas. *Phys. Rev. B*, 81 :245128, Jun 2010.
- [80] Giorgio Volpe, Gabriel Molina-Terriza, and Romain Quidant. Deterministic subwavelength control of light confinement in nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :216802, Nov 2010.
- [81] B. Gjonaj, J. Aulbach, and P. et al Johnson. Active spatial control of plasmonic fields. *Nature Photon*, 5 :360–363, 2011.

- [82] T. S. Kao, S. D. Jenkins, J. Ruostekoski, and N. I. Zheludev. Coherent control of nanoscale light localization in metamaterial : Creating and positioning isolated subwavelength energy hot spots. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :085501, Feb 2011.
- [83] T. S. Kao, E. T. F. Rogers, J. Y. Ou, and N. I. Zheludev. “digitally” addressable focusing of light into a subwavelength hot spot. *Nano Letters*, 12(6) :2728–2731, 2012. PMID : 22455391.
- [84] Maxim R. Shcherbakov, Dragomir N. Neshev, Ben Hopkins, Alexander S. Shorokhov, Isabelle Staude, Elizaveta V. Melik-Gaykazyan, Manuel Decker, Alexander A. Ezhov, Andrey E. Miroshnichenko, Igal Brener, Andrey A. Fedyanin, and Yuri S. Kivshar. Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response. *Nano Letters*, 14(11) :6488–6492, 2014. PMID : 25322350.
- [85] Vikas Remesh, Gustavo Grinblat, Yi Li, Stefan A. Maier, and Niek F. van Hulst. Coherent multiphoton control of gallium phosphide nanodisk resonances. *ACS Photonics*, 6(10) :2487–2491, 2019.
- [86] Sergey V. Makarov, Mihail I. Petrov, Urs Zywiets, Valentin Mili-chko, Dmitry Zuev, Natalia Lopanitsyna, Alexey Kuksin, Ivan Mukhin, George Zograf, Evgeniy Ubyivovk, Daria A. Smirnova, Sergey Starikov, Boris N. Chichkov, and Yuri S. Kivshar. Efficient second-harmonic generation in nanocrystalline silicon nanoparticles. *Nano Letters*, 17(5) :3047–3053, 2017. PMID : 28409641.
- [87] Giuseppe Marino, Alexander S. Solntsev, Lei Xu, Valerio F. Gili, Luca Carletti, Alexander N. Poddubny, Mohsen Rahmani, Daria A. Smirnova, Haitao Chen, Aristide Lemaître, Guoquan Zhang, Anatoly V. Zayats, Costantino De Angelis, Giuseppe Leo, Andrey A. Sukhorukov, and Dragomir N. Neshev. Spontaneous photon-pair generation from a dielectric nanoantenna. *Optica*, 6(11) :1416–1422, Nov 2019.
- [88] Yuanmu Yang, Wenyi Wang, Abdelaziz Boulesbaa, Ivan I. Kravchenko, Dayrl P. Briggs, Alexander Poretzky, David Geohegan, and Jason Valentine. Nonlinear fano-resonant dielectric metasurfaces. *Nano Letters*, 15(11) :7388–7393, 2015. PMID : 26501777.
- [89] Romolo Savo, Andrea Morandi, Jolanda S. Müller, Fabian Kaufmann, Flavia Timpu, Marc Reig Escalé, Michele Zanini, Lucio Isa, and Rachel Grange. Broadband mie-driven random quasi-phase-matching, 2020.
- [90] Mickael Mounaix, Daria Andreoli, Hugo Defienne, Giorgio Volpe, Ori Katz, Samuel Grésillon, and Sylvain Gigan. Spatiotemporal coherent

- control of light through a multiple scattering medium with the multispectral transmission matrix. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :253901, Jun 2016.
- [91] Hilton B. de Aguiar, Sylvain Gigan, and Sophie Brasselet. Enhanced nonlinear imaging through scattering media using transmission-matrix-based wave-front shaping. *Phys. Rev. A*, 94 :043830, Oct 2016.
- [92] Omer Tzang, Antonio M. Caravaca-Aguirre, Kelvin Wagner, and Rafael Piestun. Adaptive wavefront shaping for controlling nonlinear multi-mode interactions in optical fibres. *Nature Photonics*, 12(6) :368–374, Jun 2018.
- [93] Matthias Hofer and Sophie Brasselet. Manipulating the transmission matrix of scattering media for nonlinear imaging beyond the memory effect. *Opt. Lett.*, 44(9) :2137–2140, May 2019.
- [94] Matthias Hofer, Siddarth Shivkumar, Bilal El Waly, and Sophie Brasselet. Coherent anti-stokes raman scattering through thick biological tissues by single-wavefront shaping. *Physical Review Applied*, 14(2), Aug 2020.
- [95] Yanqi Qiao, Yajun Peng, Yuanlin Zheng, Fangwei Ye, and Xianfeng Chen. Second-harmonic focusing by a nonlinear turbid medium via feedback-based wavefront shaping. *Opt. Lett.*, 42(10) :1895–1898, May 2017.
- [96] Jonathan V. Thompson, Graham A. Throckmorton, Brett H. Hokr, and Vladislav V. Yakovlev. Wavefront shaping enhanced raman scattering in a turbid medium. *Opt. Lett.*, 41(8) :1769–1772, Apr 2016.
- [97] Brett H. Hokr and Vladislav V. Yakovlev. Raman signal enhancement via elastic light scattering. *Opt. Express*, 21(10) :11757–11762, May 2013.
- [98] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :185–187, Feb 1969.
- [99] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen. Surface-enhanced second-harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 46 :145–148, Jan 1981.
- [100] G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Phys. Rev. B*, 33 :7923–7936, Jun 1986.
- [101] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara, and Hiromi Okamoto. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and

- imaging of plasmon modes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(27) :13214–13220, 2005. PMID : 16852648.
- [102] P Zijlstra and M Orrit. Single metal nanoparticles : optical detection, spectroscopy and applications. *Reports on Progress in Physics*, 74(10) :106401, sep 2011.
- [103] Lukas Roloff, Philippe Klemm, Imke Gronwald, Rupert Huber, John M. Lupton, and Sebastian Bange. Light emission from gold nanoparticles under ultrafast near-infrared excitation : Thermal radiation, inelastic light scattering, or multiphoton luminescence? *Nano Letters*, 17(12) :7914–7919, 2017. PMID : 29182344.
- [104] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi. Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Phys. Rev. B*, 80 :045411, Jul 2009.
- [105] Paolo Biagioni, Daniele Brida, Jer-Shing Huang, Johannes Kern, Lamberto Duò, Bert Hecht, Marco Finazzi, and Giulio Cerullo. Dynamics of four-photon photoluminescence in gold nanoantennas. *Nano Letters*, 12(6) :2941–2947, 2012. PMID : 22551099.
- [106] Nicholas J. Borys and John M. Lupton. Surface-enhanced light emission from single hot spots in tollens reaction silver nanoparticle films : Linear versus nonlinear optical excitation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(28) :13645–13659, 2011.
- [107] Tobias Haug, Philippe Klemm, Sebastian Bange, and John M. Lupton. Hot-electron intraband luminescence from single hot spots in noble-metal nanoparticle films. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :067403, Aug 2015.
- [108] Céline Molinaro, Yara El Harfouch, Etienne Palleau, Fabien Eloi, Sylvie Marguet, Ludovic Douillard, Fabrice Charra, and Céline Fiorini-Debuisschert. Two-photon luminescence of single colloidal gold nanorods : Revealing the origin of plasmon relaxation in small nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(40) :23136–23143, 2016.
- [109] Petru Ghenuche, Sudhir Cherukulappurath, Tim H. Taminiau, Niek F. van Hulst, and Romain Quidant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :116805, Sep 2008.
- [110] S. Viarbitskaya, A. Teulle, A. Cuche, J. Sharma, C. Girard, E. Dujardin, and A. Arbouet. Morphology-induced redistribution of surface plasmon

- modes in two-dimensional crystalline gold platelets. *Applied Physics Letters*, 103(13) :131112, 2013.
- [111] Alexandre Teulle, Renaud Marty, Sviatlana Viarbitskaya, Arnaud Arbouet, Erik Dujardin, Christian Girard, and Gérard Colas des Francs. Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics. *J. Opt. Soc. Am. B*, 29(9) :2431–2437, Sep 2012.
- [112] Michael R. Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B*, 68 :115433, Sep 2003.
- [113] I.M. Vellekoop and A.P. Mosk. Phase control algorithms for focusing light through turbid media. *Optics Communications*, 281(11) :3071 – 3080, 2008.
- [114] A. Cazé, R. Pierrat, and R. Carminati. Radiative and non-radiative local density of states on disordered plasmonic films. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 10(4) :339 – 344, 2012. TaCoNa-Photonics 2011.
- [115] L. Salomon, G. Bassou, H. Aourag, J. P. Dufour, F. de Fornel, F. Carcenac, and A. V. Zayats. Local excitation of surface plasmon polaritons at discontinuities of a metal film : Theoretical analysis and optical near-field measurements. *Phys. Rev. B*, 65 :125409, Mar 2002.
- [116] V. Krachmalnicoff, E. Castanie, Y. De Wilde, and R. Carminati. Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :183901, Oct 2010.
- [117] A. Femius Koenderink and Albert Polman. Complex response and polariton-like dispersion splitting in periodic metal nanoparticle chains. *Phys. Rev. B*, 74 :033402, Jul 2006.
- [118] Nick K. Hon, Richard Soref, and Bahram Jalali. The third-order nonlinear optical coefficients of si, ge, and si1-xgex in the midwave and longwave infrared. *Journal of Applied Physics*, 110(1) :011301, 2011.
- [119] Ichiro Shoji, Takashi Kondo, and Ryoichi Ito. Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials. *Optical and Quantum Electronics*, 34(8) :797–833, Aug 2002.
- [120] Wajdi Chaabani, Julien Proust, Artur Movsesyan, Jérémie Béal, Anne-Laure Baudrion, Pierre-Michel Adam, Abdallah Chehaidar, and Jérôme Plain. Large-scale and low-cost fabrication of silicon mie resonators. *ACS Nano*, 13(4) :4199–4208, Apr 2019.

- [121] Xiangyou Li, Alexander Pyatenko, Yoshiki Shimizu, Hongqiang Wang, Kenji Koga, and Naoto Koshizaki. Fabrication of crystalline silicon spheres by selective laser heating in liquid medium. *Langmuir*, 27(8) :5076–5080, 2011. PMID : 21413711.
- [122] Ulrich Hohenester and Andreas Trügler. Mnpbem – a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183(2) :370 – 381, 2012.
- [123] Carsten Schinke, P. Christian Peest, Jan Schmidt, Rolf Brendel, Karsten Bothe, Malte R. Vogt, Ingo Kröger, Stefan Winter, Alfred Schirmacher, Siew Lim, Hieu T. Nguyen, and Daniel MacDonald. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. *AIP Advances*, 5(6) :067168, 2015.
- [124] Ichiro Shoji, Takashi Kondo, and Ryoichi Ito. Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials. *Optical and Quantum Electronics*, 34(8) :797–833, Aug 2002.
- [125] G.E. Jellison. Optical functions of gaas, gap, and ge determined by two-channel polarization modulation ellipsometry. *Optical Materials*, 1(3) :151 – 160, 1992.



---

## Sujet : Contrôle de front d'onde optique dans des systèmes désordonnés résonants et non linéaires

---

**Résumé :** Ma thèse s'inscrit à l'interface de la nanophotonique et de l'optique des milieux complexes: l'objectif est de profiter des exaltations du champ dans des résonateurs sub-longueur d'onde dans une géométrie désordonnée afin d'exploiter ces degrés de liberté spatiaux par contrôle de front d'onde. Je vais donc m'intéresser à optimiser, en manipulant la phase d'un laser femtoseconde, les interactions non linéaires dans des systèmes nanophotoniques désordonnés et résonants. J'ai commencé par étudier une surface plasmonique désordonnée d'or qui présente des résonances plasmoniques localisées et délocalisées : en utilisant un algorithme itératif associé à un modulateur spatial de lumière, j'ai pu exalter la luminescence non linéaire émise en un point choisi de la métasurface d'or. Cette optimisation provient de la modulation en phase de modes délocalisés, ce qui permet de les faire interférer constructivement en un point choisi pour optimiser le champ local. J'ai ensuite développé une méthode d'imagerie statistique permettant de visualiser en champ lointain la répartition des exaltations locales du champ ainsi que la densité de modes délocalisés. Je me suis finalement intéressé aux résonateurs diélectriques pour leur grande efficacité de conversion non linéaire. En caractérisant la diffusion en champ sombre de nanoparticules de silicium et de phosphore de gallium, la présence de résonances de Mie valide notre méthode de fabrication à grande échelle et bas coûts de ces résonateurs. Enfin, leurs propriétés optiques non linéaires montrent que ces résonateurs sont de nouvelles briques de bases pour concevoir des métamatériaux désordonnés résonants et non linéaires.

**Mots clés :** Contrôle de front d'onde, plasmonique, résonances de Mie, désordre, optique non linéaire

---

## Subject :

---

**Abstract:** My thesis project is at the interface between nanophotonics and the optics of complex media: the objective is to take advantage of the field enhancements provided by sub-wavelength resonators in a disordered geometry in order to exploit these spatial degrees of freedom by wavefront shaping. By controlling the phase of a femtosecond laser, I will then optimize nonlinear interactions in disordered and resonant nanophotonic systems. The first part of this thesis deals with disordered plasmonic gold surfaces that exhibit both localized and delocalized plasmonic modes: using an iterative algorithm associated with a spatial light modulator, I was able to enhance the nonlinear luminescence emitted by any chosen point of the gold metasurface. This optimization process originates from the phase modulation of delocalized modes that allows them to interfere constructively in order to optimize the local near-field at a chosen location. Then, I developed a statistical imaging method to map in the far-field the spatial distribution of local field enhancements as well as the local density of delocalized plasmonic modes. The last part of the thesis deals with dielectric resonators because of their large nonlinear conversion efficiency. Dark-field scattering spectra of silicon or gallium phosphide nanoparticles evidence the emergence of Mie resonances, which validate our large-scale and low-cost fabrication methods. Furthermore, their nonlinear optical properties indicate that these resonators are novel building blocks to develop nonlinear and resonant disordered metamaterials.

**Keywords :** Wavefront shaping, plasmonics, Mie resonances, disorder, nonlinear optics